DEC 28 1978

No. 1 u. 2

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER
HERAUSGEGEBEN VON
J. BREDT, TH. CURTIUS, R. KLEBS,
O. FISCHER, F. FORESTER, B. RASSOW
UNTER SCHRIFTLEITUNG
VON
A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 97.
ERSTES UND ZWEITES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON [illegible]
[illegible]

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen:

J. Bredt und Maria Savelsberg: Nomenklatur ein- und mehrfach geteilter Kohlenstoffringe und über den Begriff der Brückenbindung . . . 1

Mitteilung aus dem chemischen Staats-Laboratorium Bremen.

L. Wolfrum und Joh. Pinnow: Über die Citrolthylestersäuren . . . 22

Linnie Petterson-Björck: Über einige Metallsalze und komplexe Metallderivate der Cyanacetonsäuren und deren Ester . . . 51

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Georg Kraemer:

149. Bestimmung von Stickstoff in stickstoffarmen Flüssigkeiten nach Mikro-Dumas . . . 59

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darapsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Eingelaufen:

Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien. Zu Zawidzkis angebl. Daten und zur richtigen Eichung. (Eingegangen 28. April 1916.)

Ragnvald Fraenkel: Über Reaktionsgeschwindigkeiten. 1. Mitteilung: Über die Reduktionsgeschwindigkeit substituierter Phenylhydrazine. (Eingegangen 16. Mai 1916.)

Ferdinand Mauthner: Über neue synthetische Glucoside. (Eingegangen 18. Mai 1916.)

Inhalt

des siebenundneunzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(10. Mai 1918.)

Seite

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

J. Bredt und Maria Savelsberg: Nomenklatur ein- und mehrfach geteilter Kohlenstoffringe und über den Begriff der Brückenbindung 1

Mitteilung aus dem chemischen Staats-Laboratorium Bremen.

L. Wolfrum und Joh. Pinnow: Über die Citroäthylestersäuren 23

Lizzie Petterson-Björck: Über einige Metallsalze und komplexe Metallderivate der Cyancarbonsäuren und deren Ester 51

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

149. Georg Kraemer: Bestimmung von Stickstoff in stickstoffarmen Flüssigkeiten nach Mikro-Dumas . . 59

380617

Drittes bis fünftes Heft.

(10. Juni 1918.)

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 1. Mitteilung: Über die Reduktionsgeschwindigkeit substituierter Phenylhydrazine 61

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

150. Paul Jannasch und Henry E. Harwood: Über die quantitative Analyse von Vanadinverbindungen mittels Tetrachlorkohlenstoff 99

Daniel Lagerlöf: Thermochemische Studien. Zu Zubows exp. Daten und zur richtigen Eichung 137

Sechstes bis achtes Heft.

(10. Juli 1918.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

151. Paul Jannasch und Robert Leiste: Die quantitative Analyse der Wolframverbindungen im Tetrachlorkohlenstoffstrome 141

152. Paul Jannasch und Otto Laubi: Über die quantitative Analyse von Molybdänverbindungen durch Tetrachlorkohlenstoff 154

Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universität Heidelberg und der städtischen Handels-Hochschule Cöln.

August Darapsky: Über Hydrazinosäuren. Zweite Abhandlung 182

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-Oxysäurenitrile. Bearbeitet von Boleslaw Adamczewski 192

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Ferdinand Mauthner: Über neue synthetische Glucoside 217

380817

Neuntes bis zwölftes Heft.

(10. August 1918.)

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Hans Meerwein: Über 1,5-Dialdehyde und 1,5-Ketonaldehyde und deren Umlagerung in δ-Lactone; Kondensation und Bildungsweise der Amarsäure, Diäthylcarbobenzonsäure und verwandter Verbindungen 225

A. Anlagerungen von Desoxybenzoin an α,β-ungesättigte Aldehyde. Mitbearbeitet von Jos. Klinz 237

B. Anlagerungen von Phenylacetaldehyd an α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone. Mitbearbeitet von Hans Dott 264

C. Anhang: Anlagerungen von Anthron an α,β-ungesättigte Ketone und Säureester. Mitbearbeitet Jos. Klinz 284

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

153. E. Knoevenagel: Untersuchungen in der Citralreihe. Kondensationen von Citral mit Acetessigester. (Hierzu Tabelle auf Taf. I.) 288

Citrylidenbisacetessigester. Nach Versuchen von Mamontoff und Stang 329

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Hartwig Franzen, Arvid Onsager und Gunnar Faerden: Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 2. Mitteilung: Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Polymethylphenylhydrazinen . 336

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

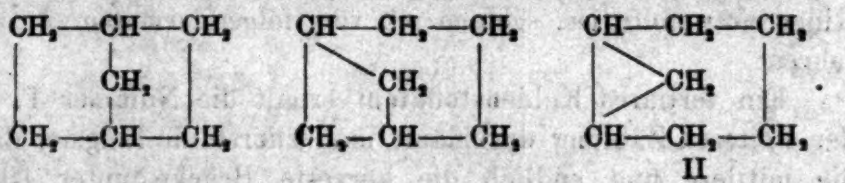
Nomenklatur ein- und mehrfach geteilter Kohlenstoffringe und über den Begriff der Brückenbindung;

von

J. Bredt und Maria Savelsberg.

(Eingegangen am 9. Februar 1918.)

Nachdem Bredt im Campher, dann Wagner im Pinen und v. Baeyer im Caron Hexamethylenderivate mit sogenannten Brückenbindungen in para-, meta- und ortho-Stellung kennen gelehrt hatten, machte Bredt[1]) die ersten Vorschläge zu einer Nomenklatur dieser Verbindungen. Den Brückenkohlenstoff bezeichnet er als Mesomethylen und benennt daher den Grundkohlenwasserstoff der Campherreihe (I) Meso-p-methylen-cyclohexan, den der Pinenreihe (II) Meso-m-methylen-cyclohexan, den der Caronreihe[2]) (III) als Meso-o-methylen-cyclohexan:



II

Um nun eine größere Zahl dieser und anderer bicyclischer Verbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus bezeichnen zu können, stellte A. v. Baeyer[3]) folgende Betrachtungen an.

---

[1]) Ann. Chem. 292, 123 (1896). Über Nomenklatur der Camphonan und Laurolanreihe vgl. dies. Journ. [2] 87, 2 (1913).

[2]) Wir werden in dieser Abhandlung zeigen, daß man die Caronverbindungen besser aus der Reihe der Brückenringe ausschaltet, indem man sie als kondensierte Ringe auffaßt.

[3]) Ber. 33, 3771 (1900).

h. f. m.

Unter bicyclischen Brückenverbindungen versteht er Systeme, die aus zwei Ringen bestehen, welche zwei oder mehrere gemeinsame Kohlenstoffatome enthalten. Zur Benennung eines solchen Systems dient ihm, wie bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die griechische Zahl, die alle an der Ringbildung beteiligten Kohlenstoffe zählt, mit der Endung -an für gesättigte und mit den Endungen -en, -dien usw. für einfach, zweifach usw. ungesättigte Verbindungen. Vor diese Namen (Hexan, Heptan...) wird in eckige Klammern die Charakteristik gesetzt; sie besteht aus drei Zahlen, wodurch die Anzahl der Kohlenstoffatome angegeben wird, welche die drei Brücken zwischen den, beiden Ringen gemeinsamen, tertiären Kohlenstoffen bilden. Hierbei wird eine direkte Verbindung, also eine Brücke ohne Kohlenstoffatom, mit 0 bezeichnet, die Zahlen der Charakteristik werden der Größe nach geordnet. Ihre Quersumme, vermehrt um zwei, ergibt die Gesamtzahl der am System beteiligten Kohlenstoffe. Über die Numerierung schreibt v. Baeyer:

„Die Numerierung bicyclischer Systeme ist ein Problem, welches in allgemeiner Weise nicht befriedigend gelöst werden kann. Man vermag wohl eine Regel für alle solche Systeme aufzustellen, sprengt man aber einen Ring, so wird in allen Fällen die Ordnung in der Numerierung gestört. Da anderseits eine allgemeine Regel für die Nomenklatur bicyclischer Ringe notwendig ist, schlage ich vor, folgendermaßen zu verfahren:

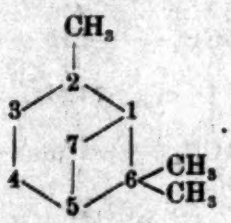
Ein tertiäres Kohlenstoffatom erhält die Nummer 1, bei der weiteren Zählung durchläuft man zuerst die längste, dann die mittlere und endlich die kürzeste Brücke unter Überspringung des Anfangspunktes.

Beispiel:

Die Nummer des zweiten tertiären Kohlenstoffatoms erhält man, wenn man die größte Zahl der Charakteristik um 2 vermehrt. In zweifelhaften Fällen wählt man bei Substitutions-

produkten unter den beiden tertiären Kohlenstoffen den Anfangspunkt der Numerierung derart aus, daß der Substituent die kleinst mögliche Zahl, wenn nur eine Substitution stattfindet, und bei zwei Substitutionen die leichtere Gruppe die kleinere Zahl erhält.

Beispiel:



Schließlich bemerke ich, daß ich die Frage nach der Numerierung nicht für erledigt halte und gern einem besseren Vorschlage zustimmen würde." [1])

Betrachtet man einen nach der v. Baeyerschen Nomenklatur gebildeten Namen, wie z. B. Trimethyl-(1,7,7)-bicyclo-[1,2,2]-heptan für Camphan (Formel IV), so kann die doppelte Bedeutung der Zahlen: einmal als Anzahl der brückenbildenden Kohlenstoffe und das andere Mal als Nummer der Kohlenstoffe im System, leicht zu einer Verwirrung Anlaß geben, abgesehen davon, daß die Regel für die Numerierung: man beginnt mit einem der zwei tertiären, beiden Ringen gemeinsamen Kohlenstoffe, etwas Willkürliches einschließt.

Grignard [2]) nennt die bi- oder polycyclischen Verbindungen nach dem Vorbild von Bredt [3]) nicht mit der Gesamtzahl der Kohlenstoffe, sondern nach einem Grundring, der von einer oder mehreren Brücken durchteilt wird. Er numeriert zuerst den Grundring, indem er immer vom „gleichen" Kohlen-

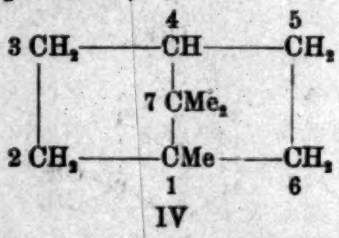
---

[1]) Fraglich bleibt die Numerierung, wenn in dem Beispiel bei zwei Substitutionen an 2 und 5 die beiden Gruppen gleich schwer sind; es findet sich auch in der nachfolgenden Literaturzusammenstellung keine Übereinstimmung der Zahlen bei den verschiedenen Autoren; vgl. Formel X.

[2]) Bull. Soc. Chim. (4) 11, 124 (1912); Chem. Centr. 1912, I, S. 911.

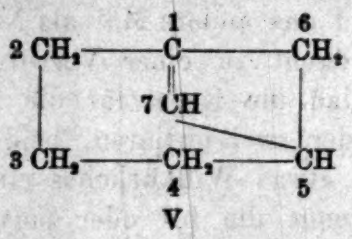
[3]) Ann. Chem. 292, 123 (1896). Grignard behauptet irrtümlich: „Le seul procédé de nomenclature que nous possédions actuellement pour les composés hydrocarbones bicycliques est celui de A. v. Baeyer."

stoff ausgeht[1]) und zuletzt die Brückenkohlenstoffe zählt, ebenfalls unter Überspringung des Anfangspunktes. Die Brücke selbst wird durch die Charakteristik, enthaltend die Ziffern der brückenbildenden Kohlenstoffe mit Anfangs- und Endpunkt der Brücke, angegeben. Camphan würde also sein Trimethyl-(1,7,7)-bicyclo-[1,7,4]-hexan.[2])



IV

Enthält die Brücke eine Doppelbindung, so setzt Grignard statt bicyclo- das Präfix bicycleno- und versieht in der Charakteristik die Zahl des Kohlenstoffs, von dem die Doppelbindung ausgeht, oben mit einem Strich; Doppelbindungen im Grundring kommen in den Endungen -en, -dien... des Zahlennamens zum Ausdruck (Hexen, Hexadien...). Nachstehende hypothetische Verbindung müßte also heißen:



V

Bicycleno-[1′,7,5]-hexan nach Grignard;
Bicyclo-[1,1,3]-hepten (1,7) nach v. Baeyer.

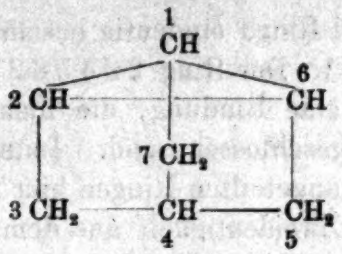
Grignard erörtert dann auch den Fall, daß mehrere Brücken den Grundring durchschneiden. Die Bezeichnung „tricyclisch" für eine Verbindung dieser Form:[3])

---

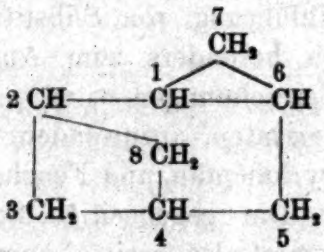
[1]) Wodurch dieses Kohlenstoffatom festgelegt ist, bleibt bei Grignard zweifelhaft.

[2]) Die Brücke wird durch die Zahlen [1,7,4] bezeichnet, daß aber die Zahl 7 ein Kohlenstoffatom bzw. einen substituierten Methylenrest bedeutet, kommt im Namen nicht zum Ausdruck, darin liegt gegenüber der älteren Bredtschen Benennung ein Rückschritt.

[3]) Reihenfolge und Ausgangspunkt der Numerierung sind bei Grignard anders als bei Buchner und Weigand, Ber. 46, 2113 (1913).

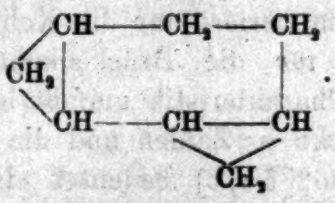
VI 

findet er schlecht gewählt, da durch die Brücke 1,7,4 der Grundring in die Ringe: 1 2 3 4 7 1 und 1 7 4 5 6 1 und durch die Brücke 2,6 in die Ringe 1 2 6 1 und 2 3 4 5 6 2 zerlegt werde, er schlägt daher die Bezeichnung „tetracyclisch" für Verbindungen dieser Konstitution vor und stellt die Regel auf: Da jede Brücke den Grundring zweiteilt, gibt, wenn der Grundring vernachlässigt wird, die doppelte Zahl der Brücken die Zahl der gebildeten Ringe an, sie wird als Präfix vor den Namen gesetzt. Also heißt vorstehende Verbindung: Tetracyclo-$\begin{bmatrix}1,7,4\\2,6\end{bmatrix}$-hexan. Diese Auffassung zwingt Grignard zu einer eigenartigen Teilung des folgenden Systems in vier Ringe: 2 3 4 8 2 — 2 8 4 5 6 1 2 — 1 6 7 1 — 1 7 6 5 4 3 2 1:

VII 

Der letzte Ring 1 7 6 5 4 3 2 1 ist aber bereits in den drei vorhergehenden enthalten. Die Verbindung ist demnach tricyclisch.

Die gleiche Überlegung ergibt, daß auch nachstehende Verbindung tricyclisch ist, trotzdem sie zwei Brücken enthält:

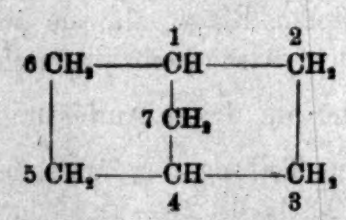
VIII 

Aber auch die Verbindung der Formel VI trägt die Bezeichnung „tricyclisch" nicht mit Unrecht, denn sie wird

durch folgende drei Ringe eindeutig beschrieben: 1 2 3 4 7 1 — 1 7 4 5 6 1 — 1 2 6 1. Der Ring 2 3 4 5 6 2 enthält weder einen Kohlenstoff, noch eine Bindung, die nicht schon in den angeführten mit eingeschlossen sind. Immerhin ist die Konstruktion von vier ungeteilten Ringen hier möglich. Wir lassen daher, um solcher Zweideutigkeit aus dem Wege zu gehen, die Benennung nach der Ringzahl fallen.

Kondakow[1]) bringt folgende Vorschläge zur Nomenklatur bicyclischer Systeme, die sich aber einseitig auf Camphan- und Fenchanderivate beschränken. Er lehnt sich insofern an v. Baeyer an, als er den Grundkohlenwasserstoff, von dem er die Verbindungen der Campher- und Fenchonreihe ableitet, mit Bicycloheptan bezeichnet. Für die Bezifferung gibt er dieses Schema:

IX

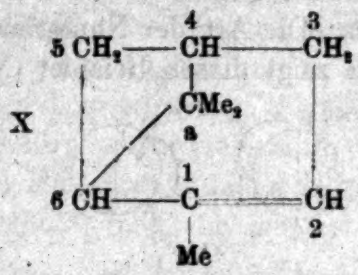


Um bei der Einführung von Substituenten ihre gegenseitige Stellung noch besonders zum Ausdruck zu bringen, schlägt er vor, die Bezeichnungen o, m, p in demselben Sinne, wie bei den Benzolderivaten, anzuwenden. Camphan wird zu o-Trimethyl-7,7,1-bicycloheptan und Fenchan zu m-Trimethyl-2,2,4-bicycloheptan. Die gegenseitige Stellung der Substituenten zueinander kommt also zweimal zum Ausdruck, während die Charakteristik für die Ringe fehlt.

Béhal[2]) macht sehr umfassende Vorschläge in bezug auf die Nomenklatur organischer Verbindungen. Was die bicyclischen angeht, folgt er v. Baeyer in der Benennung, indem er im Namen die Zahl aller Kohlenstoffe angibt, die am System beteiligt sind. Er numeriert nur die Kohlenstoffe des Grundringes und setzt für die Brückenkohlenstoffe die Buchstaben a, b... Die Charakteristik umfaßt bei ihm Anfangs- und Endpunkt der Brücke in Zahlen und die Brückenkohlenstoffe in Buchstaben: also [1, a, 3] bedeutet eine Brücke zwischen

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 420 (1906).
[2]) Bull. Soc. Chim. (4) 11, 269 (1912); Chem. Centr. 1912, I, S. 1612.

Kohlenstoffatom 1 und 3, die ein Kohlenstoff a enthält. Pinen würde nach Béhal[1]) heißen: Trimethyl-(a, a, 1)-bicyclo-[a, 6, 4]-hepten 1.



Borsche[2]) schlägt vor, die Brückenbindung ganz allgemein durch ein großes griechisches Γ (abgeleitet von $\gamma\acute{\varepsilon}\varphi\upsilon\rho\alpha$ = Brücke) zu bezeichnen, in Anlehnung an das von v. Baeyer eingeführte und allgemein gebräuchliche Symbol Δ für die Äthylenbindung. Dieses Gamma soll als Index die Zahlen der C-Atome tragen, die durch die Brücke verbunden werden. Für die Numerierung der C-Atome gibt er wohl für kondensierte Kerne, nicht aber für Verbindungen mit Brücke eine bestimmte Regel. Pinen bezeichnet er als 1-Methyl-Γ-2(4)-dimethylmethylen-Δ-1(6)-R-hexen.[1]) Dementgegen ist zu bemerken, daß Γ schon von v. Baeyer verwendet wurde, um die geometrische Isomerie zum Ausdruck zu bringen.[3]) Das griechische „G" ist in diesem Falle aber die Abkürzung von „$\gamma\tilde{\eta}\alpha$ Erde" (geometrisch). Eine Verwechslung ist hier wohl möglich. Wir schlagen daher vor, die Bredtsche Bezeichnung „meso" für intramolekulare Bindungen, welche durch Brücken vermittelt werden, beizubehalten, zumal sie die ältere ist.[4])

Buchner[5]) überträgt die v. Baeyersche Nomenklatur auf tricyclische Verbindungen. In jedem tricyclischen System

[1]) Bei Béhal und Borsche sind die Numerierung der Kohlenstoffe und deren Ausgangspunkte andere als bei v. Baeyer und die Reihenfolge eine andere als bei Grignard, vgl. Chem. Centr. 1912, I, S. 912. Formel IX.

[2]) Ann. Chem. 377, 73 (1910).

[3]) Ann. Chem. 245, 137 (1888).

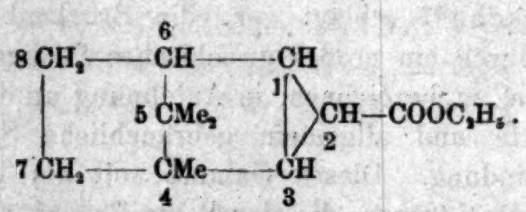
[4]) Wollte man einwenden, daß die Bezeichnung „meso" in anderem Sinne für die eine der beiden optisch inaktiven Weinsäuren üblich ist so müßte man denselben Einwand auch gegen den Gebrauch von „para" in der Benzolreihe erheben, denn es gibt auch eine Paraweinsäure.

[5]) Ber. 46, 2110 (1913).

können nach Buchners Ausführungen entweder zwei quartäre (I), ein quartäres und zwei tertiäre (II) oder vier tertiäre (III und IV) Kohlenstoffe, zwischen denen sich vier Brücken hinziehen, vorkommen. Die Art der Numerierung und der Benennung der Brücken zeigt dieses Beispiel (XI):

I II III IV

XI



4,5,5-Trimethyl-tricyclo-[0,1,3,4,6,2]-octan-2-carbonsäureester

Hier ist zu bemerken, daß die Zahlen dreierlei verschiedene Bedeutung haben, was leicht zu Verwechslungen führen kann.

All diese Vorgänge zeigen, wie schwierig es ist, für die bi- und polycyclischen Verbindungen eine befriedigende Nomenklatur zu erfinden. Wir erblicken den Hauptfehler der verschiedenen Vorschläge darin, daß sie zu allgemein gefaßt sind, das heißt, eine zu große Zahl der verschiedenen Körperklassen einem einheitlichen Gesichtspunkt unterordnen wollen. Vor allen Dingen muß man sich über den Umfang des Begriffes „Brücke" klar werden. A. v. Baeyer bezeichnet als Brücke jede Vereinigung der zwei tertiären Kohlenstoffe des Zweiringsystems ohne Rücksicht darauf, ob sie durch Kohlenstoffatome vermittelt wird, oder nicht. Die gleiche Auffassung finden wir bei Grignard. Eine scharfe Begrenzung des Begriffes „Brücke" würde die Aufgabe der Benennung sehr vereinfachen. Man sollte diese Bezeichnung nur in den folgenden und diesen ähnlichen Fällen verwenden:[1])

1. für die durch die CH_2-Gruppe (mit oder ohne Substituenten) vermittelte p- und m-, nicht aber o-Bindung des

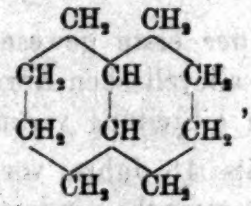
[1]) Heterocyclische Verbindungen sind hier unberücksichtigt geblieben.

R-Hexans, wie sie in der Camphan- und Pinanreihe vorkommen, und für die gleichartigen durch die Ketongruppe[1]) oder andere Kohlenstoffreste vermittelten Bindungen;

2. für die durch eine längere Kette mehrerer solcher Reste vermittelte p- und m-Bindung im R-Hexan;[2])

3. für ähnlich konstituierte Verbindungen, wie z. B. das nachstehende Periäthylenhydronaphtalin.

Infolge dieser Einschränkung des Begriffes „Brücke" haben also Ringe mit Orthobindung von der Art des Hydronaphtalins keine Brücke,

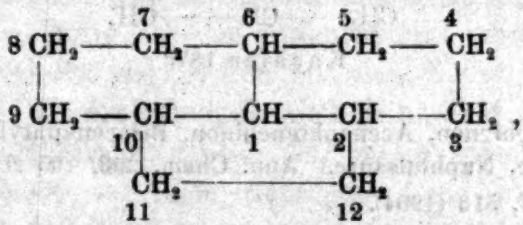
XII 

sondern stellen kondensierte Kerne dar. Auf diese Weise läßt sich eine Zweiteilung des Gebietes der mehrkernigen Kohlenstoffringe in solche:

1. mit Brückenbindung und solche
2. mit kondensierten Kernen

bewerkstelligen.

Dazu sei bemerkt, daß Perhydroacenaphten[3]) — wir schlagen die Bezeichnung Periäthylenhydronaphtalin vor —,

XIII 

welches von Buchner Tricyclo-[0,4²,4¹⁰,2]-dodecan genannt wird, außer zwei kondensierten Kernen einen echten Brücken-

---

[1]) Vgl. auch die Synthesen von Zelinsky, Ber. 34, 3800 (1901); Stark, Ber. 45, 2369 (1912).

[2]) Kompa u. Hirn, Ber. 36, 3610 (1903); Rabe, Ber. 36, 225 (1903); 37, 1617 (1904); Ann. Chem. 360, 265 (1908); Knoevenagel, Ber. 36, 2136 (1903); 37, 4470 (1904); Meerwein, Ann. Chem. 398, 196 (1913); Stobbe, dies. Journ. [2] 86, 282 (1912); Semmler, Ber. 41, 871 (1908).

[3]) Liebermann u. Spiegel, Ber. 22, 781 (1889).

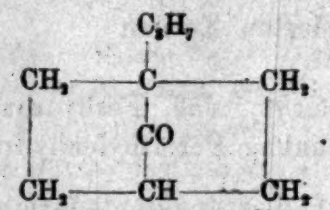
ring enthält. Man kann den Kohlenstoff 1 als Brücke im Elfring zwischen den Kohlenstoffen 2 und 10, oder die Kohlenstoffe 11 und 12 als Brücke im Zehnring zwischen den Kohlenstoffen 2 und 10 ansehen. Das Perhydroacenaphten hat durch den, die Peristellung des Hydronaphtalins einschließenden Fünfring nahe Beziehungen zum Camphan, wie solche auch in den Derivaten des Acenaphtens[1]) durch die Untersuchung von Gräbe zutage getreten sind.

Es widerspricht also den Tatsachen, wenn G. Oddo[2]) behauptet:

„Zudem bin ich der erste gewesen, der die Möglichkeit der Existenz von zwei alicyclischen Kernen annahm, die untereinander anders als in o-Stellung verknüpft sind."

Zudem hat bereits 18 Jahre vor G. Oddo Kachler[3]) eine solche Annahme gemacht, indem er für den Campher folgende Formel, wenn auch nur bedingt, aufstellte. Kachler und nicht G. Oddo[4]) ist somit der erste gewesen, der den Brückenkohlenstoff im Campher als möglich vorausgesehen hat.

XIV



Kachler 1873

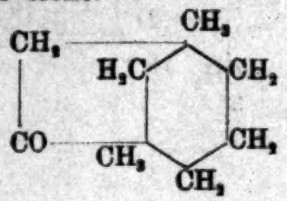
[1]) Acenaphtenon, Acenaphtenchinon, Bisacenaphtylidendion, Naphtalaldehydsäure, Naphtalsäure. Ann. Chem. 290, 195 (1896).

[2]) Ber. 37, 513 (1904).

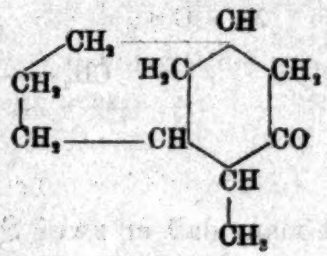
[3]) Ann. Chem. 169, 190 (1873).

[4]) Auf Grund seiner unrichtigen Formulierung des Camphendions (Biscamphylidendions) hat Oddo meine Campherformel auf das angelegentlichste bekämpft. Er sagt [Gazz. chim. 27, II, 130 (1897)]: „Tolta la formula di Bredt, che per le mie esperienze sul dicanfanessandione non è piu discutibile" (Chem. Centr. 1894, I, S. 37; 1897, I, S. 601, 708). Trotzdem verlangte er später (Storia della scoperta della costituzione della canfora. Rendiconti della Societa Chimica Italiana Fasc. X, 1904), daß diese von mir aus den Abbauprodukten des Camphers erschlossene Konstitutionsformel als Oddo-Bredtsche Campherformel bezeichnet werden sollte, ein Ansinnen, welches selbst von seinem Landsman Balbiano zurückgewiesen wurde. Br.

Ferner hat Wreden[1]) eine Formel für den Campher gegeben, welche ebenso, wie die später von Oddo aufgestellte, eine Meta-Brücke enthält und dieser Formel dadurch sehr ähnlich sieht:



Wreden 1877



Oddo 1891

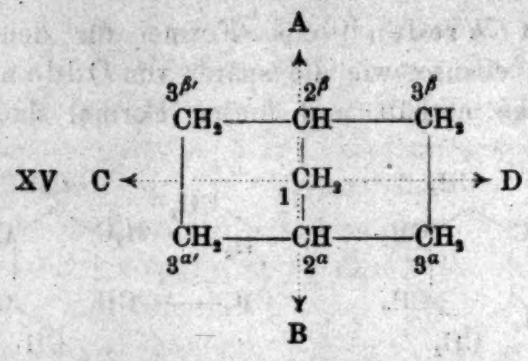
A. v. Baeyer gibt in dem Namen der vorher genannten Verbindungen die Zahl aller am Ringsystem beteiligten Kohlenstoffe, man hat also für die Konstitutionsformel als einzigen Anhalt die beiden tertiären Kohlenstoffatome, von denen ausgehend man sich Schritt für Schritt die Formel konstruieren muß. Demgegenüber bringen die Vorschläge Bredts und Grignards, von einem Grundring auszugehen, einen beträchtlichen Vorteil: durch den Namen R-Hexan als Bezeichnung des Grundrings werden gleich sechs Punkte des Formelbildes festgelegt, so daß die Vervollständigung durch Brücke oder Substituenten schneller erfolgt, als nach v. Baeyer. Immerhin bringen aber bei Grignard die zweideutigen Zahlen sowie die Unsicherheit in bezug auf den Anfangspunkt der Numerierung noch mancherlei Schwierigkeiten mit sich.

Um diesen Unklarheiten abzuhelfen und vor allen Dingen, um die Möglichkeit zu geben, Namen zu schaffen, die das Formelbild sofort vor dem geistigen Auge klar entstehen lassen, wurde von uns folgende Nomenklatur ausgearbeitet. Sie beschränkt sich aus den oben angeführten Gründen auf die genannten Verbindungen mit Brücken (in dem angeführten engeren Sinne), und zwar auf die Abkömmlinge des R-Hexans.

A. Camphan- und Fenchanderivate.

Betrachtet man den Kohlenwasserstoff, der den Verbindungen der Camphan- und Fenchanreihe zugrunde liegt:

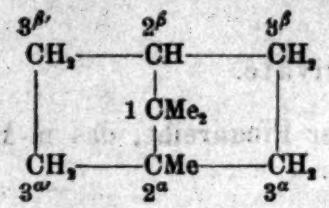
[1]) Semmler, Ätherische Öle, Bd. III, S. 514.

XV 

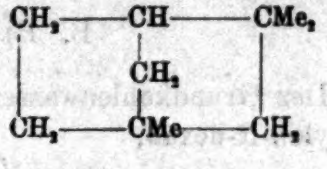
so sieht man, daß er zwei Symmetrieebenen besitzt, nämlich eine, gegeben durch die Linie A—B und die andere, gegeben durch C—D. Der im Schnittpunkt dieser Ebene gelegene Methylenrest, das p-Mesomethylen[1]), bildet infolge seiner besonderen Lage, d. h. ohne symmetrische Gegenstücke, in ungezwungener Weise den Anfangspunkt der Numerierung. Die beiden tertiären Kohlenstoffe, die in bezug auf das p-Mesomethylen die gleiche Stellung einnehmen, erhalten die Ziffer 2, die übrigen vier Kohlenstoffatome werden mit 3 bezeichnet. Man beginnt also bei der Bezifferung mit dem Brückenkohlenstoff, welcher die Zahl 1 erhält und zählt nach jeder Richtung bis drei. Tritt nun ein Substituent in dieses p-Mesomethylen-R-hexan ein, so sind drei verschiedene Fälle der Substitution möglich: an Kohlenstoff 1, an 2 oder an 3. Bei zwei oder mehr Substituenten kann eine verschiedene Stellung sowohl in bezug auf A—B, wie auch in bezug auf C—D angenommen werden. Deshalb ist noch eine genauere Charakterisierung der Ziffern 2, 3 nötig: 3, 2, 3 erhalten auf der einen Seite von C—D den Index α, auf der anderen Seite den Index β. Um die Verschiedenheit in bezug auf A—B zum Ausdruck zu bringen, erhalten 3^{α} und 3^{β} auf der einen Seite von A—B keinen Zusatz, auf der anderen Seite werden sie mit einem Strich versehen. Stehen zwei Substituenten am selben Kohlenstoff, so genügt die Wiederholung des Index. Einige Beispiele mögen das Gesagte erläutern:

---

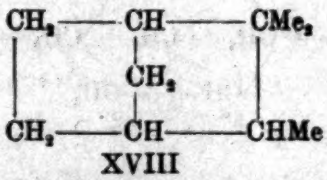
[1]) Vgl. Bredt, Ann. Chem. 292, 123 (1896). Die hier gegebene Numerierung, welche von einem der beiden tertiären Kohlenstoffe ausging und später [Ber. 33, 3771 (1900)] auch von v. Baeyer angewendet wurde, ist jetzt in vorstehender Weise abgeändert worden.



XVI

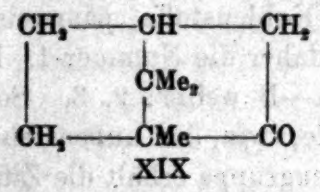


XVII

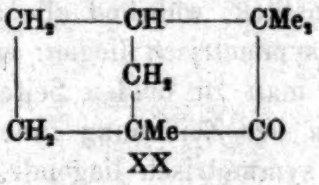


XVIII

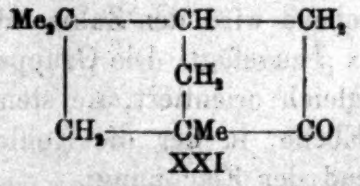
XVI. Camphan = p-Mesomethylen-[1,1,2-trimethyl]-R-hexan.
XVII. Fenchan = p-Mesomethylen-[2^{α},$3^{\beta\beta}$-trimethyl]-R-hexan.
XVIII. Isofenchan = p-Mesomethylen-[$3^{\alpha\beta\beta}$-trimethyl]-R-hexan.



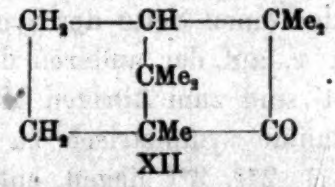
XIX



XX

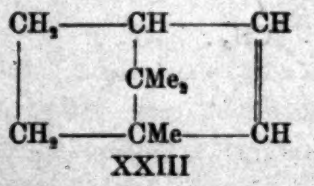


XXI

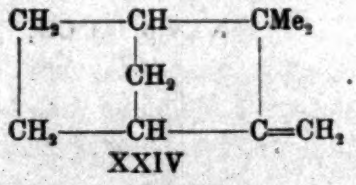


XII

XIX. Campher = p-Mesomethylen-[1,1,2^{α}-trimethyl]-R-hexan[on-3^{α}.
XX. Fenchon = p-Mesomethylen-[2^{α},$3^{\beta\beta}$-trimethyl]-R-hexan[on-3^{α}.
XXI. Isofenchon = p-Mesomethylen-[2^{α},$3^{\beta\beta'}$-trimethyl]-R-hexan[on-3^{α}.
XXII. Dimethylcampher = p-Mesomethylen-[1, 1, 2^{α}, $3^{\beta\beta}$-pentamethyl]-R-hexan[on-3^{α}.



XXIII



XXIV

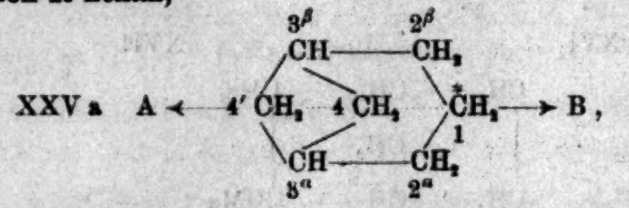
XXIII. Bornylen = p-Mesomethylen-[1,1,2^{α}-trimethyl]-R-hexen-Δ,3^{α}.
XXIV. Camphen [1]) = p-Mesomethylen-[3^{α}-methen-$3^{\beta\beta}$-dimethyl]-R-hexan.

---

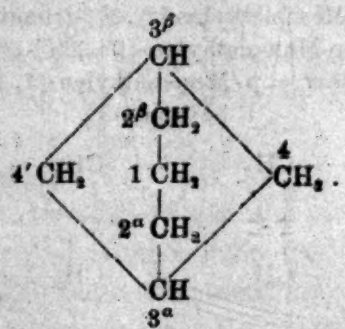
[1]) Ist der Rest CH_2 = ungesättigt und mit einem Kohlenstoff verbunden, so bezeichnen wir ihn als Methen, den gesättigten an zwei Kohlenstoffe gebundenen —CH_2-Rest nennen wir Methylen und nehmen an, daß beide Kohlenwasserstoffreste wie andere Substituenten, z. B Methyle, in das R-Hexan eintreten.

B. Pinanderivate.

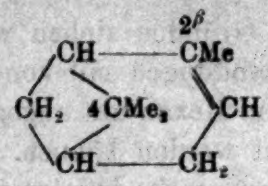
Der Grundkohlenwasserstoff der Pinanreihe, das m-Mesomethylen-R-hexan,

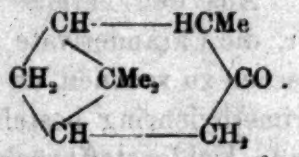
XXV a 

besitzt eine Symmetrieebene, die durch die Linie A—B angegeben wird. Der mit einem * bezeichnete Kohlenstoff nimmt eine Sonderstellung ein, er besitzt selbst kein symmetrisches Gegenstück, während alle anderen Kohlenstoffe, paarweise zu ihm, symmetrisch liegen: er erhält daher die Nummer 1. Dann zählt man zu beiden Seiten von A—B weiter: 2, 3. Sowohl die in der Zeichnung innenstehende, wie die außenstehende, dazu symmetrisch liegende, Methylengruppe erhält die Ziffer 4. Auf der einen Seite der Symmetrieebene wird den Zahlen der Index α, auf der anderen der Index β zugefügt. Die Gruppe 4 und 4′ sind zum übrigen Molekül gleich orientiert, sie stehen im Raume symmetrisch zu einer Ebene, in der die Kohlenstoffe 1, $2^{\alpha\beta}$, $3^{\alpha\beta}$ liegen, entsprechend der Zeichnung:

XXV b 

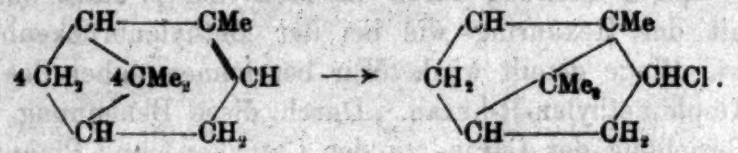
Tritt in den Gruppen 4—4′ Substitution durch Kohlenwasserstoffreste usw. ein, so gilt, um eine gleichartige Schreibweise der Formel herbeizuführen, im allgemeinen die Regel, daß die schwerere Gruppe als „meso“ und mit „4“ bezeichnet wird. Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung:

XXVI 

XXVII 

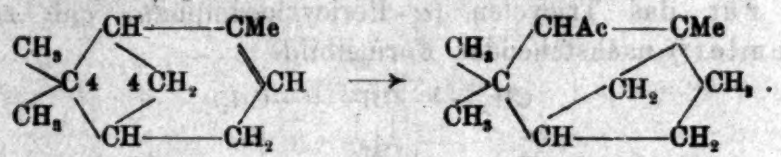
XXVI. Pinen = m-Mesomethylen-[4,4,2^{β}-trimethyl]-R-hexen-Δ-1,2^{β}.
XXVII. Pinocamphon = m-Mesomethylen-[4,4,2-trimethyl]-R-hexan[on-1.

An Hand dieser Pinenformel läßt sich der Übergang vom Pizean- in das Camphozeansystem (Bornylchlorid) erklären:



Pinen — Bornylchlorid

Will man dagegen die Umwandlung des Pinens in Fenchylester veranschaulichen, so setzt man nach der Vorschrift von Semmler[1]) die gem. Methyle in den Außenring:

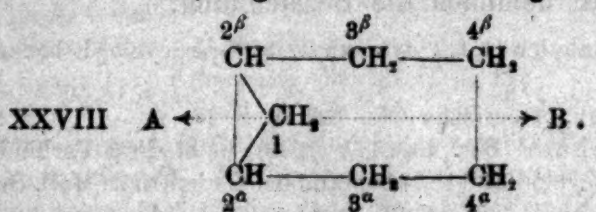


Pinen — Fenchylester

Man erkennt hier den Vorteil unserer Numerierung, die gestattet, trotz der geänderten Schreibweise in beiden Fällen für die Bezeichnung des Pinens die gleichen Zahlen beizubehalten, während diese bei Grignard in den obigen Pinenformeln für die gem. Dimethyle verschieden sind.

C. Caranderivate.

Das Caran kann vom o-Mesomethylen-R-hexan abgeleitet werden. Mit der Bezifferung nach den gleichen Prinzipien, wie vorher erläutert, ergäbe sich dann folgendes Formelbild:

XXVIII 

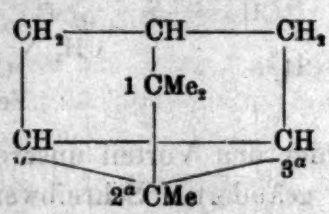
[1]) Ätherische Öle, Bd. III, S. 542.

Aus den bereits angeführten Gründen ziehen wir jedoch vor, die Caranderivate zu den Verbindungen mit kondensierten Kernen zu rechnen, da sie, aus einem Hexan mit angegliedertem Trimethylenring bestehend, gedacht werden können. Der Begriff „Kohlenstoffbrücke" wäre dann so zu definieren: Brücke ist die, durch ein oder mehrere Kohlenstoffatome vermittelte Verbindung zweier nicht benachbarter Ringkohlenstoffe.

Im Caran findet eine doppelte Substitution des R-Hexans in 2^{α}- und 2^{β}-Stellung durch das Methylen (1) statt, ohne daß hiermit der Hexanring wie bei der Methylenbrückenbindung in zwei Ringe geteilt wird. Wir bezeichnen daher das Caran als Amphimethylen-R-hexan. Durch diese Benennung kommt die Beziehung der Caran- zu den Camphan- und Pinanverbindungen zum Ausdruck.

D. Verbindungen vom Typus des Cyclens.

Für das Tricyclen (α-Pericyclocamphan) gab zuerst Semmler[1]) nachstehendes Formelbild:



Es besitzt bezüglich der $3^{\alpha\alpha'}$-Bindung einen Trimethylenring parallel der Symmetrieebene des Camphans C—D (Formel XV). Da die Stellungen $3^{\alpha\alpha'}$ und $3^{\beta\beta'}$ mit der Peristellung des Hydronaphtalins, wie das Atommodell zeigt, eine gewisse Ähnlichkeit besitzen, so bezeichnen wir sie als „pericyclo" und fügen, je nachdem ob der Ringschluß in α- oder β-Stellung erfolgt, α-pericyclo bzw. β-pericyclo in den Namen ein. Obiges Tricyclen erhält demnach die Bezeichnung:[2])

p-Mesomethylen-[1,1,2^{α}-trimethyl]-[$3^{\alpha\alpha'}$-pericyclo]-R-hexan,

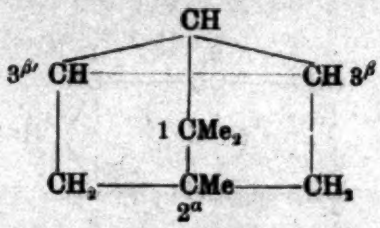
---

[1]) Semmler, Ätherische Öle, Bd. II, S. 28.

[2]) Bei Buchner [Ber. 46, 2113 (1913)] heißt diese Verbindung Trimethyl-(7,7,6)-tricyclo-[0,3^{2},1^{6},1)-heptan, bei Grignard [Bull. Soc. Chim. (4) 11, 124 (1912)] Trimethyl-(7,7,1)-tetracyclo-$\begin{bmatrix}1,7,4\\2,6\end{bmatrix}$-hexan. Wie groß die hier herrschende Unsicherheit ist, zeigt auch der Umstand, daß die

ferner das β-Pericyclocamphan von Bredt und Holz:[1])

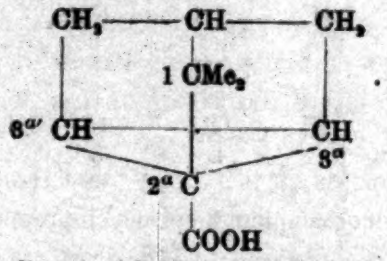
XXX



p-Mesomethylen-[1,1,2$^{\alpha}$-trimethyl]-[3$^{\beta\,\beta'}$-pericyclo]-R-hexan

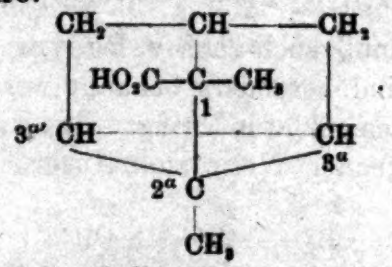
Tricyclencarbonsäure:[2])

XXXI



p-Mesomethylen-[1,1-dimethyl]-[3$^{\alpha\,\alpha'}$-pericyclo[-R-hexan-carbonsäure-2$^{\alpha}$

Teresantalsäure:



p-Mesomethylen-[1,2$^{\alpha}$-dimethyl]-[3$^{\alpha\alpha'}$-pericyclo]-R-hexan-carbonsäure-1

E. Brückenringe mit einem angegliederten Trimethylenring.

Hierher gehören die von Buchner[3]) durch Kondensation von Diazoessigester mit Bornylen und Camphen er-

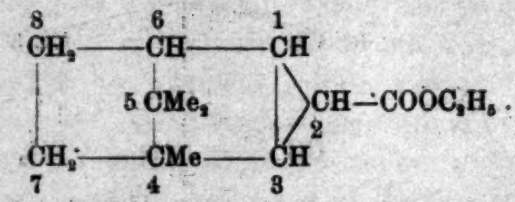
Numerierung im Text von Buchner und Weigand eine andere ist, als die im Register desselben Bandes [Ber. 46, 4217 (1913)] für das Tricyclen angegebene.

[1]) Dies. Journ. [2] 95, 133 (1917).

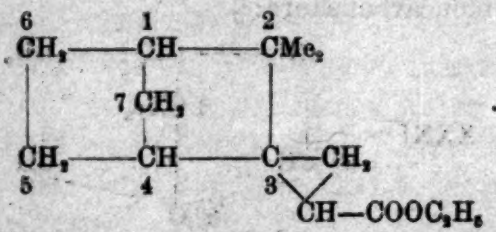
[2]) Semmler, Ätherische Öle Bd. II, S. 90.

[3]) Ber. 46, 760, 2108 (1913). Die für Formel XXXII gegebene Numerierung widerspricht der von Baeyerschen Regel: „Ein tertiäres Kohlenstoffatom erhält die Nummer 1, bei der weiteren Zählung durchläuft man zuerst die längste, dann die mittlere und endlich die kürzeste Brücke unter Überspringung des Anfangspunktes."

haltenen Verbindungen, welche er wie folgt bezeichnet und benennt:

XXXII 

4,5,5-Trimethyl-tricyclo-[0,1,3,4,6,2]-octan-2-carbonsäureester

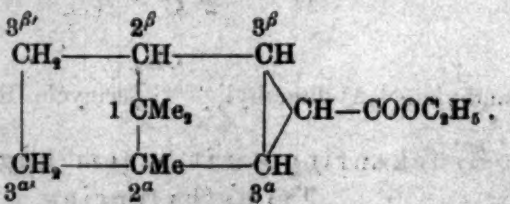
XXXIII 

2,2-Dimethylnorcamphan-3-spirocyclopropancarbonsäureester

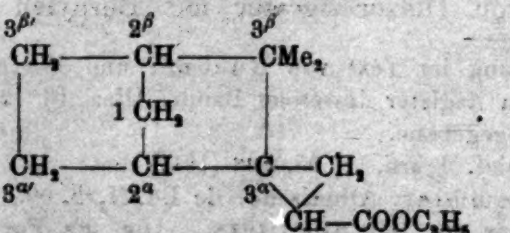
Nach A. v. Baeyer würde letztere Verbindung heißen:

2,2-Dimethylbicyclo-[1,2,2]-heptan-3-spirocyclopropancarbonsäureester.

In diesem Falle muß auch nach v. Baeyer der dritte (Brezel)-Ring angehängt und besonders benannt werden. Die von uns vorgeschlagene Nomenklatur bringt die Buchnerschen Verbindungen in folgender Weise zum Ausdruck:

XXXIV 

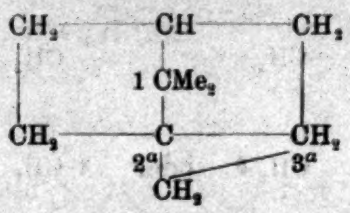
p-Mesomethylen-[1,1,2-trimethyl]-R-hexan-[amphi-3$^{\alpha\beta}$-methylen-carbonsäureester

XXXV 

p-Mesomethylen-[3$^{\beta\beta}$-dimethyl]-R-hexan-[3$^{\alpha}$-spiroäthylencarbonsäureester

Der Name des dem Forsterschen Hydroxycamphen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs würde lauten:

XXXVI

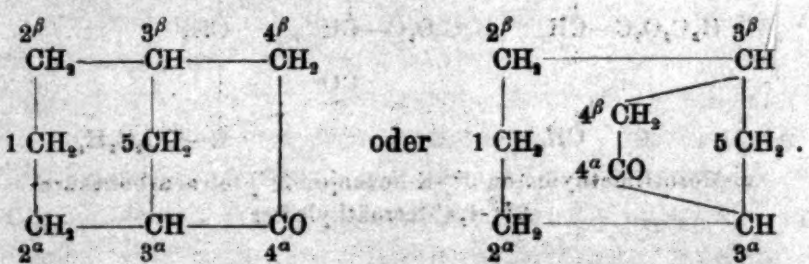


p-Mesomethylen-[1,1-dimethyl]-R-hexan-[amphi-2^{α},3^{α}-methylen

Will man die Namen der besprochenen Verbindungen in die Konstitutionsformeln übersetzen, so zeichnet man den Hexamethylenring auf und verbindet zwei darin in Para- oder Metastellung befindliche Kohlenstoffe durch ein weiteres Methylen, dann ergibt sich nach der aufgestellten Regel eindeutig der Anfangspunkt und die Reihenfolge der Zahlen. Eine mehrfache Teilung des Hexamethylens kann durch weitere Brücken oder durch Peribindung zustande kommen, außerdem können sich Ringe in Amphi- oder Spirostellung angliedern.

Die hier gegebene Nomenklatur läßt sich unschwer auf einige synthetisch dargestellte „Bicyclo-octane" und „Bicyclononane" so übertragen, daß auch hier das R-Hexan als Grundring auftritt:

Die Bezeichnung des Ketobicyclo-(1,2,3)-octans von Komppa und Hirn[1]) würde dann lauten:



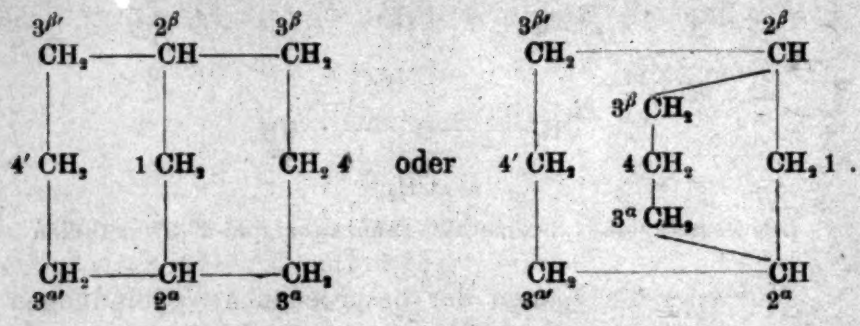
m-Mesodimethylenon-R-hexan

Das Bicyclo-[1,3,3]-nonan von Meerwein und Schürmann[2]) wäre zu bezeichnen als:

---

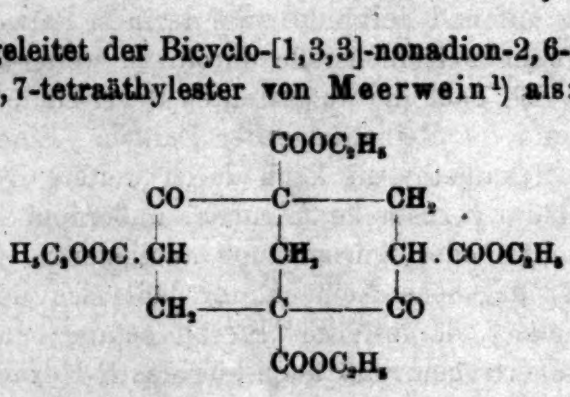
[1]) In diesem Falle sind in der Formel zwei Methylenreste (1 und 5) ohne symmetrisch liegendes Gegenstück enthalten. Man wählt den Ausgangspunkt der Numerierung so, daß die Kette der ununterbrochen fortlaufenden Zahlen möglichst erhalten bleibt und erst zum Schluß ein Kohlenstoff von 4 zu 5 übersprungen wird.

[2]) Ann. Chem. 398, 196 (1913).

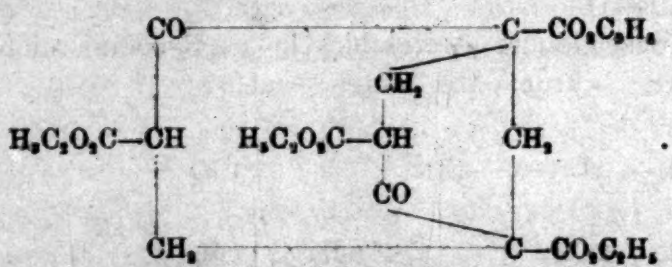


m-Mesotrimethylen-R-hexan

Daraus abgeleitet der Bicyclo-[1,3,3]-nonadion-2,6-tetracarbonsäure-1,3,5,7-tetraäthylester von **Meerwein**[1]) als:

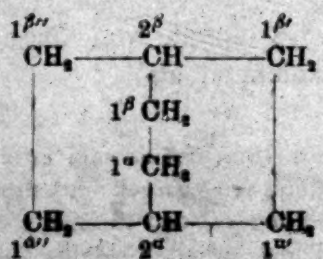


oder



m-Mesotrimethylen[on-3$^{\alpha}$]-R-hexan[on-3$^{\beta'}$]-tetracarbonsäure-2$^{\alpha\beta}$-4,4'-tetraäthylester

Eine Verbindung von der bisher nicht verwirklichten Konstitution:



[1]) Ann. Chem. 398, 223 (1913).

würde durch die Zahlen 1 und 2 mit den entsprechenden Indizes festgelegt sein mit der Bezeichnung:

p-Mesodimethylen-R-hexan.

Zusammenfassend sei bemerkt, daß v. Baeyer und Buchner die mehrgliedrigen Ringe aus den einzelnen darin enthaltenen Brücken oder Bindungen aufbauen. Bredt, Grignard, Béhal und Borsche gehen dagegen von einem Grundring aus und teilen denselben durch Einfügen der Zwischenglieder. Buchner, Grignard und Béhal geben die Summe der Ringe im Namen an, weichen aber in deren Anzahl für ein und dasselbe Ringsystem voneinander ab. Wir gehen dieser Unstimmigkeit aus dem Wege, indem wir außer dem Grundring nur die Zwischenglieder, welche die Teilung der Ringe bewirken, bei der Benennung berücksichtigen, die Anzahl der dadurch neugebildeten Ringe aber dahingestellt sein lassen. Die größte Abweichung besteht zwischen v. Baeyer, Buchner, Grignard, Béhal und Borsche in dem Ausgangspunkt der Numerierung und der dadurch bedingten Reihenfolge der einzelnen Kohlenstoffe. Unter Berücksichtigung der Symmetrie des Moleküls gehen wir bei der Zählung möglichst von dem Kohlenstoff aus, welcher kein symmetrisches Gegenstück besitzt und legen dadurch den Ausgangspunkt der Zählung fest. Ferner machen wir im Gegensatz zu v. Baeyer, Buchner und Grignard einen Unterschied zwischen kondensierten Ringen und Ringen mit Brückenbindungen. Endlich suchen wir die Zusammensetzung auch komplizierter Ringe so weit wie möglich durch Worte und nicht durch Zahlensysteme auszudrücken. Bei v. Baeyer, Buchner, Grignard haben die gleichen Zahlen in ein und derselben Formel bei bicyclischen Verbindungen zweierlei, bei tricyclischen sogar dreierlei verschiedene Bedeutung. Nach unserer Nomenklatur sind alle Zahlen eindeutige Stellungsbezeichnungen für die Substituenten in R-Hexanen mit Brückenbindungen.

Auf Grund dieser Gesichtspunkte schlagen wir vor, die ringförmigen Kohlenstoffsysteme, soweit sie Abkömmlinge des Hexamethylens sind, in nachfolgende Unterabteilungen einzuordnen:

1. Einfache Ringe.

2. Doppelringe
   - A. Ringe mit Brückenbindung:
     - a) in 1:3 (meta-)
     - b) in 1:4 (para-)

     } Stellung.
   - B. Kondensierte Ringe:
     - a) mit Amphi-
     - b) mit Spiro-

     } Bindung.

3. Mehrfach gegliederte Ringe
   - C. Ringe mit Brücken- und mit Peribindung.
   - D. Kombinationen von A und B.

Herrn Professor Dr. E. Mohr in Heidelberg sprechen wir für die kritische Durchsicht unserer Nomenklaturvorschläge und seine wertvollen diesbezüglichen Ratschläge verbindlichen Dank aus.

Mitteilung aus dem chemischen Staats-Laboratorium Bremen.

Über die Citroäthylestersäuren;

von

L. Wolfrum und **Joh. Pinnow.**

(Eingegangen am 18. Februar 1918.)

In der älteren Literatur sind Citroäthylestersäuren bzw. ihre Salze beschrieben ohne Rücksicht darauf, ob die symmetrische oder asymmetrische Form oder ein Gemisch beider vorliegt. Claus[1]) hat eine Citromonoäthylestersäure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Triäthylcitrat erhalten, kleine nadelförmige Säulen; das Silbersalz, von dem allein eine Elementaranalyse vorliegt, ist leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser; das Bleisalz ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser; einen Schmelzpunkt seiner Säure gibt Claus nicht an. Kreitmair[2]), der eine Citroäthylestersäure durch Kochen von Citronensäure und Essigester erhalten hat, beschreibt sie als an der Luft zerfließlich. Nach Petriew und Eghis[3]) ist der Monoäthylester ein dickes, nicht flüchtiges Öl. Einen Diäthylester hat Claus (l. c.) neben dem Monoester bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Triäthylcitrat in Gegenwart von wenig Wasser erhalten; die freie Säure scheint nicht zu krystallisieren; das Natriumsalz ist zerfließlich, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol; Barium- und Bleisalz sind sirupartige, in Wasser sehr leicht lösliche Massen; auch hier fehlt demnach ein Charakteristikum. G. Schroeter und R. Schwamborn[4]), die zuerst der Konstitutionsfrage ihr Augenmerk zuwandten, haben durch Esterifizieren der Citronensäure einen Diäthyl-

[1]) Ber. 8, 867 (1875). [2]) Ebenda 8, 737 (1875).
[3]) Journ. d. Russ. Chem. Ges. 7, 159.
[4]) Ber. 38, 3198 (1905).

ester erhalten, dem sie in Analogie mit der für den Dimethylester bewiesenen Formel — letzterer wurde auch dargestellt aus Acetondicarbonsäuredimethylester durch Blausäureaddition und Verseifen — die symmetrische Struktur zuschreiben; außer dem Silbersalz, das aus heißem Alkohol krystallisiert, waren krystallisierende Derivate nicht zu erhalten; insbesondere bildete die Säure selbst ein nicht erstarrendes Öl.

Aus vergorenem Citronensaft konnten wir[1]) durch fraktionierte Extraktion im Partheil-Roseschen Apparat[2]) eine Citromonoäthylestersäure isolieren, die durch ihr beim Erhitzen gleich dem Calciumcitrat ausfallendes Calciumsalz charakterisiert war, sich in Wasser spielend löste, aber auch bei monatelangem Stehen im offenen Gefäß nicht zerfloß, aus Äther in kleinen Prismen krystallisierte, ein schwerlösliches, amorphes, neutrales Bleisalz und ein auch in heißem Wasser ziemlich schwerlösliches Silbersalz gab und daher mit keiner der seither beschriebenen Isomeren identisch sein konnte. Die Versuche, die Estersäuren optisch zu spalten, waren, wie im Nachstehenden näher ausgeführt wird, erfolglos. Triäthylcitrat und beide Citrodiäthylestersäuren gaben bei der alkalischen Verseifung nur eine Citromonoäthylestersäure, also auch der asymmetrische Diester wurde einseitig verseift. Indessen entschied nach der Darstellung sämtlicher möglicher Verbindungen ein Vergleich ihrer Ionisationskonstanten über die Konstitution. Gemäß den Feststellungen M. H. Palomaas[3]) über das Verhältnis der Ionisationskonstanten der α- und β-Oxysäuren mußten die symmetrische Citrodiäthylestersäure und ihr einziges mögliches Verseifungsprodukt, die asymmetrische Citromonoäthylestersäure, als α-Oxysäuren, die höheren Werte geben.

Um möglichst günstige Darstellungsbedingungen für die einzelnen Estersäuren zu finden, wurden die Konzentrationen von Säure, Alkohol und Wasser wie auch die Erhitzungsdauer variiert. Für die Trennung der Säuren war die Kenntnis einiger ihrer Salze und ihrer Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Äther erforderlich. Die Ionisationskonstanten

[1]) Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 30, 144 (1915).
[2]) Ber. 34, 3611 (1901).
[3]) Annal. Acad. Scient. Fennicae A. 3, No. 2, 1 (1912).

wurden bestimmt nach dem kolorimetrischen Verfahren von Friedenthal[1]), Salm[2]) und Saleski.[3]) Verestert wurde die Citronensäure ohne Zusatz eines Katalysators; es sollte möglichst der Zustand festgehalten werden, in dem sich das Säuregemisch befand in dem Augenblick, in dem das Sieden unterbrochen wurde, und eine Verschiebung in seiner Zusammensetzung, während der Alkohol verjagt wurde, vermieden werden. Die Trennung der Citronensäure von ihren Estern und der Monoester von den Diestern gründete sich auf die Tatsache, daß mit fortschreitender Veresterung die Löslichkeit in Äther steigt, die in Wasser abnimmt. Getrennt wurden die Esterifizierungsstufen durch fraktionierte Extraktion im Partheil-Roseschen Apparat. Diese Extraktion folgt, soweit nicht durch erhebliche Ionisation wie bei der Oxalsäure oder durch Doppelmolekülbildung wie beim Coffein Störungen eintreten, dem Schema für monomolekulare Reaktionen, und die Extraktionskoeffizienten sind umgekehrt proportional dem Volumen der wäßrigen Lösung und dem Verteilungskoeffizienten $c_W : c_{Al}$.[4]) Die Extraktion ließ sich so führen, daß bei einer Operation die Monoester zu 99% herausgeholt waren, während 70% der Citronensäure in der wäßrigen Lösung verblieben, und nach vier- bzw. fünffacher Extraktion die Citronensäure auf 1% ihrer ursprünglichen Menge herabgesetzt war, während 95% der Monoester sich im ätherischen Extrakt befanden. Zu häufige Wiederholung der Operation ist wegen der Veränderlichkeit der Estersäuren zu vermeiden; auch gelten natürlich Verteilungs- und Extraktionskoeffizienten der reinen Substanzen nicht für die ziemlich konzentrierte Lösung des Gemisches. Die Extraktionskoeffizienten werden immerhin einen etwas subjektiven Charakter haben trotz der Vorschrift, daß die Extraktion so schnell geführt werden soll, daß die vom Kühler abfallenden Äthertropfen gerade nicht mehr zu zählen sind. Vielleicht wird der Extraktionskoeffizient modifiziert durch Steighöhe der Schlangenwindungen des Extraktionskörpers,

---

[1]) Z. f. Elektroch. 10, 113 (1904).
[2]) Z. f. phys. Chem. 63, 83 (1908).
[3]) Z. f. Elektroch. 10, 204 (1904).
[4]) Joh. Pinnow, Z. f. anal. Chem. 54, 321 (1915); Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 32, 257 (1916).

Form der Abtropffläche des Kühlers, aufsteigende Flammengase. Handelt es sich darum, durch fraktionierte Extraktion Substanzen voneinander zu trennen, so empfiehlt es sich, Apparat und eigene Arbeitsweise gleichsam zu eichen.

Zur endgültigen Reinigung wurden Salze der Estersäuren dargestellt: Calciumsalz der asymmetrischen Citromonoäthylestersäure, Zinksalze der symmetrischen Isomeren, Natriumsalz der symmetrischen Citrodiäthylestersäure; von der asymmetrischen Citrodiäthylestersäure konnten wir nur ein krystallisiertes Silbersalz erhalten. Diese, sowie ihr einziges, durch Alkali erhaltenes, intermediäres Verseifungsprodukt, die symmetrische Citromonoäthylestersäure, werden zweckmäßig durch fraktionierte Verseifung des Triäthylcitrats (bezogen von C. A. F. Kahlbaum) dargestellt. Denn Triäthylcitrat wird, wie an anderer Stelle[1]) eingehend bewiesen ist, in erster und zweiter Stufe einseitig verseift; die Annahme Jul. Meyers[2]), daß man bei der Verseifung der Ester asymmetrischer, zweibasischer Säuren auf zwei verschiedene Geschwindigkeitskonstanten bereits für den Ester Bedacht zu nehmen habe, trifft hier jedenfalls nicht zu. Der symmetrische Monoester bildet sich auch beim Verestern der Citronensäure; seine Menge tritt jedoch hinter den asymmetrischen isomeren erheblich zurück. Für den asymmetrischen Diester kommt wegen seiner Empfindlichkeit und, weil seine Salze leichter löslich sind als die seines — nicht völlig zu beseitigenden — Isomeren, die fraktionierte Verseifung des Triäthylcitrats allein in Betracht. Auch bei der Veresterung der Citronensäure während der Vergärung des Citronensaftes dürften sich beide Citromonoäthylestersäuren bilden; die Nichtkrystallisierbarkeit der von Citronensäure völlig befreiten Monoestersäure und die Differenz zwischen ihrer Menge und der des Calciumsalzes sprechen dafür.

Esterifizierungsversuche.

1. 91,07 g krystallisierte Citronensäure, gelöst in 20 ccm Wasser und Alkohol von 96% zu 200 ccm Lösung = 210,8 g; 2 ccm = 13,11 ccm n. Nach 22½ Stunden Sieden am Rückfluß-

[1]) Joh. Pinnow, Z. f. Elektrochem. 24, 21 (1918).
[2]) Z. f. physik. Chem. 66, 81; 67, 257 (1909).

kühler Gewichtsverlust durch Alkohol ausgeglichen: 2 ccm = 7,62 ccm n. In Arbeit genommenes Gewicht der Lösung 205,9 g; Versuchsdaten umgerechnet auf Ursprungsgewicht. Alkohol in flacher Schale bei möglichst niedriger Temperatur unter Umrühren und zeitweiligem Wasserzusatz (10 + 20 ccm) verjagt; Gemisch unter Nachspülen mit Wasser auf vier Apparate verteilt; mit einem Apparat läßt sich nicht mehr verarbeiten als 23 g krystallisierter Citronensäure entspricht; $3^1/_2$ Stunden extrahiert; Inhalt der Extraktionskörper unter einige Minuten dauerndem Nachfließenlassen in einen Scheidetrichter entleert; Äther zur neuen Extraktion verwendet; jeden Extrakt mit 17 ccm Wasser durchgeschüttelt, nach dem Absitzen in den Apparat zurückgegeben, Extraktion $3^1/_2$ Stunden, noch dreimal wiederholt. Ein letzter Extraktrest = 4,42 ccm n; unter der Voraussetzung, daß 70% der Citronensäure zurückbleiben, mußten in die Extrakte 4.1,9 ccm n = 0,53 g wasserhaltige Citronensäure eingegangen sein; dieser Betrag ist bei der Berechnung der wiedererhaltenen Citronensäure nicht in Ansatz gebracht. Ursprüngliche Citronensäurekonzentration = 2,19, restierende Konzentration = 0,34 (15,53%).

Unter Zugeben von 20 ccm Wasser zu jedem Extrakt und 20 Minuten Extrahieren Extraktion noch siebenmal wiederholt; ein sechster Extraktrest = 2,68 ccm n, ein siebenter = 1,68 ccm n, gesammelte Extraktreste mit 15 prozent. Lauge abgesättigt und aus der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung durch 22 g Chlorcalcium in einstündigem Erhitzen im Wasserbade das Calciumsalz der asymmetrischen Citromonoäthylestersäure gefällt.

Aus den eingeengten Filtraten schieden sich noch geringe Mengen des gleichen Calciumsalzes ab. Die vom Calciumsalz abgesaugte Lösung wurde mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion gegen Diphenylaminorangepapier angesäuert, vom Gips abgesaugt, auf vier Apparate verteilt, $3^1/_2$ Stunden extrahiert und die Extrakte mit aufgeschlämmten Zinkoxyd abgesättigt. Ist die Zinkoxydaufschlämmung verdünnt (ca. 7 prozent. Säure), so scheidet sich bereits beim mäßigen Einengen der wäßrigen Lösung ein Zinksalz der symmetrischen Citromonoäthylestersäure ab, das nur langsam, auch bei Gegenwart von Mutterlauge, in der Kälte wieder in Lösung geht und daher

durch Absaugen und Waschen sich leicht isolieren läßt. Hat nur wenig Wasser zum Aufschlämmen des Zinkoxyds gedient (ca. 20 prozent. Säurelösung), so scheidet sich beim starken Einengen in der Hitze ein anderes Zinksalz ab, das beim Abkühlen in Gegenwart der Mutterlauge schnell wieder in Lösung geht. Zu seiner Isolierung wird die eingeengte Lösung unter Umschwenken in das doppelte bis dreifache Gewicht Alkohol geschüttet, die Lösung eine Stunde gekocht und das abgesaugte Salz mit Alkohol und Äther gewaschen. In Lösung sind die Zinksalze geringer Mengen der Citrodiäthylestersäuren, die durch fraktionierte Extraktion sich nicht völlig beseitigen ließen. Die Hauptmenge der Citrodiäthylestersäuren findet sich in den durch kurzfristige Extraktion gewonnenen ätherischen Lösungen. Diese werden nach Zugabe von wenig Wasser unter langsamem Zufließenlassen der Lauge und stetem, kräftigem Durchschütteln, um nennenswerten lokalen Laugenüberschuß und Verseifung zu vermeiden, abgesättigt. Triäthylcitrat erhalten 5,07 g bzw. umgerechnet 5,19 g = 4,30%, Konzentration im Esterifizierungsgemisch = 0,094. Die Lösung der Natriumsalze wurde eingedampft, im Trockenschrank nachgetrocknet, der Salzbrei in 40 ccm technischem Äthylmethylketon gelöst und nach begonnener Krystallisation zweimal mit je 20 ccm Äther versetzt.

Aus dem Gesamttiter des Esterifizierungsgemisches, abzüglich des auf wiedererhaltene Citronensäure entfallenden Anteils = 557,5 ccm n., und aus der Molekularkonzentration der Estersäuren = 1,757 (Gesamtmolekularkonzentration minus Konzentration des Triäthylesters und der wiedererhaltenen Citronensäure) berechnet sich die Konzentration an Monoäthylestern = 1,031 = 47,08%, an Diäthylestern = 0,726 = 33,15%. Mit diesen Werten stimmen annähernd überein die Zahlen, die sich durch Absättigung der entsprechenden Extraktionen mit titrierter Lauge ergaben (46,7% bzw. 34,6%). Calciumsalz, einmal gefällt, wurde erhalten 40,0 g, umgerechnet auf Ursprungsmenge 40,95 g, demnach [asymmetrische Citromonoäthylestersäure] = 0,794 = 36,26%. Für die symmetrische Verbindung würden 10,82% übrigbleiben; doch entsprach die in Form der beiden Zinksalze isolierte Menge nur 6,13%. Auf die Ursache der Abweichung wird später eingegangen werden.

2. 92,08 g krystallisierte Citronensäure, gelöst in 40 ccm Wasser und Alkohol von 96% zu 200 ccm. Gewicht der Lösung 216,7 g, Arbeitsgewicht 211,9 g, Anfangstiter 2 ccm = 13,09 ccm n., Kochdauer 27 Stunden. Endtiter = 7,81 ccm n. Ursprüngliche Citronensäurekonzentration = 2,18, wiedererhaltene Citronensäure = 0,379 = 17,39%. Triäthylcitrat erhalten 5,62 g, umgerechnet auf Gesamtmenge 5,75 g = 4,77%, Konzentration = 0,104. Konzentration der Estersäuren = 1.697, ihr Titer = 553,4 ccm n; daraus berechnet sich [Citromonoäthylestersäuren] = 1,070 = 49,08% [Citrodiäthylestersäuren] = 0,627 = 28,76%. Die aus der Absättigung der Fraktionen erhaltenen Werte sind 47,2% bzw. 28,3%. Calciumsalz erhalten 41,55 g, umgerechnet 42,47 g; [asymmetrische Citromonoäthylestersäure] = 0,823 = 37,75%. In Form der Zinksalze isolierte symmetrische Säure 5,07%. Es wurde versucht, die Trennung der zweibasischen Citromonoäthylestersäuren von den einbaschen Citrodiäthylestersäuren dadurch zu beschleunigen bzw. zu vervollständigen, daß durch Zusatz bestimmter Mengen Lauge die ersteren in ätherunlösliche sauere Salze übergeführt wurden.[1]) Selbstverständlich mußte sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, in dem neben freien Citromonoäthylestersäuren sich die Salze der Citrodiäthylestersäuren vorfanden; in dem Maße aber als die freien Diäthylester extrahiert wurden, mußten freie Säuren aus den Salzen verfügbar werden; nur war bei gleichem wäßrigen Volumen die Extraktionsdauer zu verlängern (auf 30 Minuten). Die ersten vier Extraktionen wurden wie üblich durchgeführt, der bei der vierten Extraktion erhaltene Extraktrest titriert, der Extrakt mit halb so viel Lauge (ccm n/2) versetzt, als zur Absättigung des Extraktrestes erforderlich waren, und das Laugenvolumen mit Wasser auf 20 ccm ergänzt, der fünfte Extraktrest titriert, die sechste und achte Extraktion ohne Laugenzusatz wie die vierte, die siebente wie die fünfte durchgeführt. Daß die Trennung auf diese Weise sich ver-

[1]) 12 ccm einer Lösung von asymmetrischer Citromonoäthylestersäure, die mit 20,48 ccm n/2-HNaO genau zur Hälfte neutralisiert war, gab bei je 30 Minuten Extraktionsdauer 2,54; 1,83; 1,38; 0,96; 1,00; 0,80; (0,55); 0,65; 0,56; 0,48; 0,31 ccm n/2; für Wert 7 nur 25 Minuten extrahiert. Als Extraktionsgeschwindigkeiten berechnet 0,0019; 16; 13; 10; 11; 09 ... statt 0,0090 für die nicht abgesättigte Säure.

vollkommnen läßt, zeigt die nachstehende Tabelle und der Vergleich der entsprechenden Werte mit denen des vorhergehenden Esterifizierungsversuches.

Nr. des Apparates	1	2	3	4
Titer des Extraktrestes 4	15,45	13,85	16,60	19,70
Laugenzusatz zu Extrakt 4	7,75	7,00	8,45	10,75
Resttiter des Extraktrestes 5	9,25	8,95	7,80	8,05
Titer des Extraktrestes 6	3,95	3,45	3,55	2,80
Laugenzusatz zu Extrakt 6	2,05	1,75	1,75	1,55
Resttiter des Extraktrestes 7	1,65	2,30	1,40	2,30
Titer des Extraktrestes 8	1,20	1,20	1,50	1,05

Ohne Laugenzusatz hatte bei dem vorstehenden Esterifizierungsversuch ein sechster Extraktrest 5,35, ein siebenter 3,35 ccm n/2 zur Absättigung erfordert; es wird also durch die Abänderung mindestens eine Extraktion gespart und die gleichzeitige Durchführung einer größeren Zahl von Trennungen erleichtert.

3. Esterifizierung unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Wasser: 42,1 g entwässerte Citronensäure gelöst in 57,04 g absolutem Alkohol. 2 ccm = 13,73 ccm n. [Citronensäure] = 2,288. Anfangsgewicht 99,14 g; nach 45 Stunden Sieden 2 ccm = 5,09 ccm n, nach 68 Stunden Sieden = 4,43 ccm n. Arbeitsgewicht 90,9 g. Wiedererhaltene Citronensäure 1,53%, ihre Konzentration = 0,035. Triäthylester erhalten 13,7 g, umgerechnet auf Gesamtmenge 14,93 g = 24,61%; seine Konzentration = 0,563. [Estersäuren] = 1,690, Titer der Estersäuren 202,5 ccm n; [Monoäthylester] = 0,420 = 18,36%, [Diäthylester] = 1,270 = 55,51%. Calciumsalz erhalten 8,42 g, umgerechnet 9,18 g; [asymmetrische Citromonoäthylestersäure] = 0,371 = 16,22%. Symmetrische Citromonoäthylestersäure 2,14% berechnet, 2,78% als Zinksalz erhalten. Das Natriumsalz der symmetrischen Citrodiäthylestersäure ließ sich bei diesem Versuch ausnehmend leicht reinigen; die Ausbeute an völlig reinem Produkt betrug 25,05%.

4. Esterifizierung bei Gegenwart größerer Mengen Wasser: 70,11 g krystallisierte Citronensäure gelöst in 60 ccm Wasser und Alkohol zu 150 ccm. 2 ccm = 13,09 ccm n. Anfangsgewicht 168 g. Nach 31 Stunden Sieden 2 ccm = 8,95 ccm n,

nach 44 Stunden Sieden 2 ccm = 8,74 ccm n. Arbeitsgewicht 160,8 g. [Citronensäure] = 2,181. Wiedererhaltene Citronensäure 30,54%, ihre Konzentration = 0,666. Triäthylester 2,55 g, umgerechnet 2,66 g = 2,94%, seine Konzentration = 0,064. [Estersäuren] = 1,451, ihr Titer = 355,7 ccm n, daraus berechnet [Citromonoäthylestersäuren] = 0,920, entsprechend 42,19%, [Citrodiäthylestersäuren] = 0,531, entsprechend 24,35%. Erhalten Calciumsalz 22,09 g, umgerechnet 23,08, demnach [asymmetrische Citromonoäthylestersäure] = 0,596, entsprechend 27,33%; für die symmetrische Verbindung blieben 14,86% übrig, während aus dem erhaltenden Zinksalz sich eine Ausbeute von 11,69% berechnet. Ein krystallisiertes Natriumsalz der symmetrischen Citrodiäthylestersäure ließ sich bei diesem Versuch nicht abscheiden.

5. Aufarbeitung des Esterifizierungsgemisches bei drei Stufen. 171,0 g entwässerte Citronensäure in Alkohol von 96% zu 500 ccm gelöst. Gewicht der Lösung 492,8 g; 2 ccm (1,955 g) = 10,59 ccm n. [Citronensäure] = 1,780.

a) Nach 8 Stunden Sieden 2 ccm (1,950 g) = 7,69 ccm n. 150 ccm = 147,4 g in Arbeit genommen. Wiedererhaltene Citronensäure 36,4%, ihre Konzentration = 0,645. Triäthylester erhalten 0,86 g — 1,20%, seine Konzentration = 0,021. [Estersäuren] = 1,114, ihr Titer 290,7 ccm n; daraus berechnet [Citromonoäthylestersäuren] = 0,824, entsprechend 46,29%, [Citrodiäthylestersäuren] = 0,290, entsprechend 16,29%; erhalten Calciumsalz 25,42 g, demnach [asymmetrische Citromonoäthylestersäure] = 0,657, bzw. 36,91%; für die symmetrische Säure verbleiben 0,167 bzw. 9,38%; in Form von Zinksalz erhalten 7,03%; die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Natriumsalz der symmetrischen Citrodiäthylestersäure betrug 4,80%.

b) Kochdauer 18 Stunden. 2 ccm (1,956 g) = 6,21 ccm n, 160 ccm = 157,3 g in Arbeit genommen. Wiedererhaltene Citronensäure = 17,34%; ihre Konzentration = 0,308. Triäthylester erhalten 3,22 g = 4,10%, seine Konzentration = 0,073. [Estersäuren] = 1,399, ihr Titer 351,2 ccm n; daraus berechnet [Citromonoäthylestersäuren] = 0,796, entsprechend 44,72%; [Citrodiäthylestersäuren] = 0,603, entsprechend 33,88%; erhalten Calciumsalz 26,29 g, demnach [asymmetrische Citromonoäthylestersäure] = 0,637, entsprechend 35,72%; für die sym-

metrische Verbindung verbleiben 0,159 bzw. 8,93%, in Form von Zinksalz erhalten 6,19%. Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Natriumsalz der symmetrischen Citrodiäthylestersäure betrug 15,15%.

c) Kochdauer 31 Stunden. 2 ccm (1,940 g) = 4,98 ccm n. 160 ccm (159,8 g) in Arbeit genommen. Wiedererhaltene Citronensäure 8,94%, ihre Konzentration = 0,161. Triäthylester erhalten 8,62 g = 10,96%, seine Konzentration = 0,195. [Estersäuren] = 1,424, ihr Titer 332,8 ccm n; daraus berechnet [Citromonoäthylestersäuren] = 0,656, entsprechend 36,85%, [Citrodiäthylestersäuren] = 0,768, entsprechend 43,15%; erhalten Calciumsalz 21,40 g, demnach [asymmetrische Citromonoäthylestersäure] = 0,518, entsprechend 29,10%; für die symmetrische Verbindung verbleiben 0,138 bzw. 7,85%; in Form von Zinksalz erhalten 6,76%. Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Natriumsalz der symmetrischen Citrodiäthylestersäure betrug 35,31%.

Besprechung der Esterifizierungsversuche. Die Esterifizierung der Citronensäure in der vorstehend geschilderten Art kommt in Betracht nur für die Gewinnung der asymmetrischen Citromonoäthylestersäure und der symmetrischen Citrodiäthylestersäure, indem die Säure möglichst weitgehend verestert werden soll, ohne daß sich zuviel des hier nicht gewünschten Triäthylesters bilde. Die Versuchsergebnisse sind unter diesem Gesichtspunkte auszugsweise zusammengestellt.

Nr.	Wasserzusatz Volumprozente	Kochdauer Stdn.	Umsetzung 2 ccm = ccm n	Es wurden erhalten				
				Citronensäure	Citromonoäthylestersäure		Citrodiäthylestersäure	Triäthylcitrat
				%	gesamt	asym.	%	%
1	10	22½	13,11:7,62	15,53	47,08	36,26	33,15	4,30
2	20	27	13,09:7,81	17,39	49,08	37,75	28,76	4,77
3	entwässerte Säure, abs. A.	68	13,73:4,43	1,53	18,36	16,22	55,51	24,61
4	40	44	13,09:8,74	30,54	42,19	27,33	24,35	2,94
5a	entwässerte Säure, 0	8	10,59:7,69	36,4	46,29	36,91	16,29	1,20
5b	dasselbe	18	10,59:6,21	17,34	44,72	35,72	33,88	4,10
5c	„	31	10,59:4,98	8,94	36,85	29,10	43,15	10,96

Nach Versuch 4 wird selbst durch weitgehenden Wasserzusatz die Bildung des Triäthylcitrats nicht völlig vermieden; da andererseits bei diesem Versuche das Natriumsalz der symmetrischen Citrodiäthylestersäure nicht zur Krystallisation zu bringen war, so ist für dessen Gewinnung Wasser möglichst auszuschließen. Dafür wurden in Versuch 3, bei welchem mit entwässerter Säure und absolutem Alkohol gearbeitet wurde, leicht 25% Ausbeute an völlig reinem Salz erhalten; die Kochdauer dürfte sich auf 40, wenn nicht gar 30 Stunden ohne Schaden herabsetzen lassen. Auch die Ausbeuten an asymmetrischem Monoester werden durch Wasserzusatz nicht verbessert (vgl. Versuch 1, 2, 5a und 5b); ihre Menge hält sich trotz starker Variierung der Versuchsbedingungen ziemlich konstant; die günstigsten Bedingungen gibt wohl Versuch 5a; bei fortschreitender Kochdauer verminderte sich in Versuch 5 die Menge der Monoester zunächst nur wenig; an Stelle der Citronensäure traten Triäthylcitrat und vornehmlich ihre Diäthylester.

Weitere kinetische Schlüsse lassen sich aus den Versuchsdaten nicht ziehen; die Rohprodukte sind sicher verunreinigt, wie gelegentlich der Darstellung der asymmetrischen Citrodiäthylestersäure bewiesen werden wird, durch Derivate der Akonitsäure. Diese bilden sich in erhöhtem Maße, wenn durch Wasserzusatz die Ionisation der Citronensäure und ihr Wirkungsgrad gesteigert ist gleichzeitig mit der durch verzögerte Veresterung vermehrten Wirkungsdauer (Versuch 5a, 1, 2, 4). Damit wäre auch das inkonstante Verhältnis der Citromonoäthylestersäuren erklärt, das ja nur gegeben ist durch ihre titrimetrisch ermittelte Gesamtmenge und die des isolierten Calciumsalzes, und daß sich in Versuch 4 überhaupt keine symmetrische Citrodiäthylestersäure isolieren ließ. Alkoholbestimmungen in den veresterten Citronensäuren lassen vermuten, daß als weitere Verunreinigungen Derivate der Äthoxytricarballylsäure auftreten. Wie J. Conen[1]) gezeigt hat, wird der Citronensäuretetraäthylester (Äthoxytricarballylsäuretriäthylester) durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu Citronensäure verseift; es wäre nicht ausgeschlossen, daß seiner Spaltung, die das alkoholisch ge-

[1]) Ber. 12, 1655 (1879).

bundene Äthyl dem Esteräthyl an die Seite stellt, eine der des letzteren analoge Bildungsweise entspricht.

Asymmetrische, nur durch Verestern erhältliche Citromonoäthylestersäure.

Die nur durch Verestern erhältliche Citromonoäthylestersäure, ihr Calcium-, Blei- und Silbersalz sind bereits früher von uns beschrieben worden (a. a. O.); das letzte bildete einen auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslichen, flockigen Niederschlag und konnte daher mit der von Claus (a. a. O.) beschriebenen Verbindung nicht identisch sein. Durch Absättigen der Säure mit aufgeschlämmtem Kupfercarbonat, Eindampfen — zuletzt unter zeitweiligem Zerreiben — im Vakuumexsiccator oder Fällen mit Äther aus verdünnt-alkoholischer Lösung wurde ein mikrokrystallinisches, basisches Kupfersalz erhalten, das (lufttrocken) im Exsiccator nur wenig an Gewicht verlor, beim Trocknen bei höherer Temperatur zum Zwecke der Wasserbestimmung sich zersetzte; diese wurde indirekt durch Bestimmung von Kupfer und Säure ausgeführt.

0,3860 g gaben 0,1303 g CuO.

0,4449 g gaben, in 15 ccm mit Schwefelsäure stark angesäuerten Wassers gelöst, in zweistündiger Extraktion an Äther Säure ab = 4,97 ccm n/2. Fortsetzen der Extraktion in einer weiteren Stunde gab Säure = 0,10 ccm n/2; der Extrakt war schwefelsäurefrei.

Berechnet für $(C_8H_{10}O_7CuOH)_2Cu + 2H_2O$:		Gefunden:
Cu	27,36	26,97 %
Säurerest	62,59	62,14 „ .

2 g Säure in 10 ccm Wasser mit überschüssigem Zinkoxyd abgesättigt, Filtrat zunächst auf dem Wasserbade, später bei Zimmertemperatur eingedunstet; es schieden sich zu Drusen vereinigte Prismen und rechteckige, doppeltbrechende Tafeln zumal an der Oberfläche ab (2,5 g), die abgepreßt und zwischen Fließpapier getrocknet wurden. In Wasser löste sich das Salz nicht wieder klar auf, da die die Hydrolyse verhindernde Säure fehlte; die wäßrige, filtrierte Anreibung (1 : 10) blieb beim Aufkochen mit dem gleichen Volumen Alkohol klar (Unterschied von der symmetrischen Citromonoäthylestersäure); erst mit 4 Volumen Alkohol schieden sich einigen Flocken ab.

0,5916 g verloren im Wasserbadtrockenschrank 0,0729 g Wasser und gaben bei der Extraktion 6,49 ccm n/2, entsprechend 0,3540 g Säurerest; die extrahierte Lösung enthielt 0,1640 g ZnO. Das Verhältnis von Zink zu Säurerest ist = 1,249 : 1. Es dürfte ein komplexes Zinksalz vorliegen, bestehend aus 2 Mol. neutralem und 1 Mol. basischem Salz, das demnach in beiden Komponenten die gleiche Menge Säure enthält, und mit 13 Mol. Wasser krystallisiert, von denen es 10 Mol. = 12,32% (ber. 12,28%) beim Trocknen verlor.

	Berechnet für $2C_8H_{10}O_7Zn + (C_8H_{10}O_7ZnOH)_2Zn + 13H_2O$:	Gefunden:
Zn	22,27	22,27 %
Säurerest	59,47	59,84 „ .

Citromonoäthylestersaures Brucin, aus den Komponenten in alkoholischer Lösung und durch allmählichen Ätherzusatz gefällt, mit Äther gespült, aus technischem Äthylmethylketon bei niederer Temperatur (19°) umkrystallisiert; bei höherer schied sich zunächst ein Öl ab. Daß die isolierte Säure inaktiv war, erklärt sich wohl aus dem nicht einfachen Verhältnis von Säure und Base.

0,4463 g gaben 0,1177 g Säure (2,14 ccm n/2) und 0,3312 g Brucin.

Berechnet für $3C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2C_8H_{12}O_7$:		Gefunden:
Brucin	72,88	74,21 %
Säure	27,12	26,37 „ .

Symmetrische Citromonoäthylestersäure.

Eine zweiprozentige, ammoniakalische Lösung der asymmetrischen Citromonoäthylestersäure gab mit Chlorcalcium beim Aufkochen sofort einen starken Niederschlag; 2,5 ccm der 0,8 prozent. Lösung mit 0,5 ccm $CaCl_2$-Lösung erst nach einigen Sekunden. 2 ccm einer neutralisierten Lösung der symmetrischen Säure (I) und 0,5 ccm einer neutralisierten Lösung der asymmetrischen Säure (II), beide zu 4%, gaben beim Eindampfen mit $CaCl_2$-Lösung, als das Volumen auf die Hälfte reduziert war, beträchtliche Ausscheidung (zu Drusen vereinigte Nadeln). 0,25 ccm II, 2,25 ccm I mit $CaCl_2$-Lösung, auf 1 ccm eingeengt, gaben noch geringe bleibende Ausscheidung. Demnach dürften 10% der asymmetrischen Säure die geringste Menge sein, die sich nach der Kalksalzmethode noch neben der symmetrischen direkt nachweisen läßt.

Durch Abscheiden der Hauptmenge der symmetrischen Säure als Zinksalz läßt sich der Nachweis empfindlicher gestalten.

Komplexes Zinksalz, erhalten beim Absättigen der verdünnten Säurelösung.

0,7092 g lufttrockenes Salz verloren im Wasserbadtrockenschrank nur 0,0133 g vermutlich hygroskopisch anhaftendes Wasser. 0,6959 g Trockensubstanz gaben Säure = 8,85 ccm n/2 und 0,2455 g ZnO. Die extrahierte Säure verbrauchte 4,38 ccm n/2 zur Verseifung und gab 25,000 ccm Alkohol vom spez. Gew. 0,9991 (0,116 g Alkohol bzw. 0,073 g Äthyl).

Ber. für $(C_8H_{10}O_7ZnOH)_2Zn + C_8H_{10}O_7Zn$:		Gefunden:
Zn	27,53	28,34 %
Säurerest	68,89	69,31 „
Äthyl	9,17	10,49 „ .

Säuretiter: Verseifungstiter = 2,02 : 1.

In der Mutterlauge ist das basische Zinksalz enthalten, das sich ausschließlich beim Absättigen einer stärkeren Säurelösung bildet. Beim Einengen in gelinder Wärme, zuletzt im Vakuum neben Kochsalz, wird es als leicht zerreibliches Glas erhalten; bisweilen bilden sich Krystalle.

0,7465 g gaben Säure = 7,71 ccm n/2 und 0,2405 ccm ZnO.

0,6726 g verloren im Wasserbadtrockenschrank 0,0887 g; bis 120° trat kein weiterer Gewichtsverlust ein.

Berechnet für $(C_8H_{10}O_7ZnOH)_2Zn + 3H_2O$:		Gefunden:
Zn	25,32	25,88 %
Säurerest	56,33	56,29 „
Wasser	13,95	13,19 „ .

Wird das Salz mit dem $2^1/_2$ fachen Gewicht Wasser verrieben, so geht es allmählich in Lösung; die, nötigenfalls filtrierte, Lösung scheidet beim Erhitzen im Kochsalzbade (103°) einen sich langsam vermehrenden, aus mikroskopischen Krystalldrusen bestehenden Niederschlag ab, der schon bei mäßigem Abkühlen wieder in Lösung geht, wenn er nicht von der Mutterlauge durch Absaugen auf einem mit Leinwand und Fließpapier überspannten Glockentrichter getrennt wird. Das Verhältnis von Säure zu Zink ist nicht geändert; die Ausscheidung besteht aus wasserärmerem oder wasserfreiem Salz.

0,5197 g gaben Säure = 6,29 ccm n/2 und 0,1902 g ZnO.

Berechnet für $(C_8H_{10}O_7ZnOH)_2Zn$:		Gefunden:
Zn	29,32	29,37 %
Säurerest	65,3	66,0 „ .

Wird der wäßrigen Lösung ein halbes Volumen Alkohol vor dem Erhitzen zugesetzt, so läßt sich das durch etwa einstündiges Kochen im Wasserbade krystallinisch gewordene Salz gut absaugen. Aus der sauren Lösung des Salzes wird die Säure durch Extraktion abgeschieden. Mit einem Apparat sind 25 ccm Lösung bzw. 9 g Zinksalz zu verarbeiten. Der Äther wird in gelinder Wärme, zuletzt im Vakuum, entfernt, die Säure zerrieben, bis zur Konstanz getrocknet und aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute ber. auf Triäthylcitrat 73,8% Rohprodukt, 55,8% reine Substanz. Da die Säure nur schwer in Äther eingeht, empfiehlt es sich, um unnötiges Erwärmen und Umlagerung zu vermeiden, das Rohprodukt mit ungenügenden Mengen Äther wiederholt kurze Zeit auszukochen und die ätherischen Auszüge einzuengen, bis bei weiterem Eindampfen die zum Einleiten der Krystallisation zugegebenen Stäubchen Säure sich nicht mehr lösen, sondern die Abscheidung einleiten.

Die symmetrische Citromonoäthylestersäure bildet kleine, mäßig in kaltem Äther, spielend in Wasser lösliche, oft zu Drusen vereinigte Prismen vom Schmp. 97,5—98,5°. Die Löslichkeit in Äther wird durch einen geringen Wassergehalt sehr gesteigert; leicht löst sich die Säure in Aceton und Äthylmethylketon, nicht oder sehr schwer in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

0,2111 g gaben 0,3412 g CO_2 und 0,1090 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_7$:		Gefunden:
C	43,33	43,93 %
H	5,42	5,72 „ .

1,1462 g Substanz = 21,01 ccm n/2, Verseifungsverbrauch = 9,92 ccm n/2; erhalten 25,000 ccm Alkohol vom spez. Gew. 0,99809; 1,1894 g Substanz = 21,86 ccm n/2; Verseifungsverbrauch = 10,40 ccm n/2; erhalten 25,000 ccm Alkohol vom spez. Gew. 0,99801.

	Berechnet:	Gefunden:	
Äquivalentgewicht	110	109,1	108,8
Verseifungszahl (mg KOH auf 1 g Substanz)	254,5	242,4	244,8
Prozent Äthyl	13,18	13,96	13,96

Die Erniedrigung der Verseifungszahl dürfte auf Umsetzung und sehr langsame Verseifung des entstandenen Pro-

duktes zurückzuführen sein, indem ein Citronensäuremolekül als Alkohol an die Stelle des Äthylalkohols tritt. Auch die symmetrische Citromonoäthylestersäure gibt nicht die von Denigès[1]) für Citronensäure mitgeteilte Reaktion.

Verteilungskoeffizient.

T	c_W	$c_Ä$	$c_W : c_Ä$
15,0°	1,501	0,1096	13,7
„	0,756	0,0532	14,2
„	0,235	0,0158	14,9
„	0,116	0,0080	14,5
26,3°	1,131	0,0714	15,8
„	0,6075	0,0367	16,6
„	0,183	0,0108	16,9

Die Säure löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeabsorption. Beim Lösen von 3,8115 g Säure in 20,46 g Wasser von 16,4° sank die Temperatur auf 14° (Lösungsdauer 30 Sekunden, Kolbengewicht 16,98 g). 4,1200 g Säure, 35,88 g Wasser, Abfall der Temperatur von 23,0° auf 21,35° (Lösungsdauer 30 Sekunden, Kolbengewicht 20,68 g).

Extraktionsgeschwindigkeit.

20 ccm Lösung = 40 ccm n/2.

t (Min.)	Extrakt = ccm n/2	$k \cdot 10^5$
20	13,01	844
20	9,16	884
20	6,73	1001
25	4,55	872
25	2,99	915
25	1,58	793
25	0,74	(549)
Rest titriert	1,99	—
	Mittel:	885

[1]) Compt. rend. 130, 32 (1900).

30 ccm Lösung = 57,45 ccm n/2.

t (Min.)	Extrakt = ccm n/2	$k \cdot 10^5$
14	11,60	699
17	10,25	647
20	10,63	770
20	7,05	720
25	7,11	878
30	4,78	880
50	3,40	786
60	1,17	(511)
Rest titriert	1,14	—
	Mittel:	769

Die zweite Reihe ist mit einem anderen Apparat ausgeführt worden; die Bestimmungen sind durch die infolge der Kohlennot eingetretene Gassperre bzw. starke Schwankungen im Gasdruck beeinträchtigt. Die Koeffizienten sind berechnet nach $kt = \log \frac{a}{a-x}$ von Versuch zu Versuch ($a_2 = a_1 - x_1$), die letzten drei Bestimmungen unter Einsatz des titrierten Restes; für die Berechnung des Mittels ist die letzte, wohl durch Verseifung zu Citronensäure beeinträchtigte Bestimmung ausgeschaltet.

Das Silbersalz scheidet sich beim Vermischen der fünfprozentigen Lösung des Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge Silbernitrat in mikroskopisch kleinen, kugeligen Aggregaten aus, beim Aufkochen gehen sie in mikroskopische, rhomboide Tafeln über, die sich mäßig in heißem, schwer in kaltem Wasser lösen und bei kurzem Erhitzen sich aus Wasser umkrystallisieren lassen.

0,4337 g gaben 0,2160 g Ag.

Berechnet für $C_9H_{10}O_7Ag_2$:		Gefunden:
Ag	49,77	49,80 %.

Bleisalz. Zu der Lösung von 0,5 g Bleiacetat in 15 ccm Wasser wurden 3 ccm Bleiessig und die mit Halbnormallauge neutralisierte Lösung von 0,57 g Säure in 2,5 ccm Wasser gegeben; anfangs löste sich der entstandene Niederschlag beim Umschwenken wieder auf; nach einem Tage mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gespült.

0,3987 g Salz, zerlegt durch einstündige Digestion mit 10 ccm Wasser und 1 ccm H_2SO_4 (1 Vol. Säure + 3 Vol. Wasser), die Säurelösung unmittelbar in den Extraktionsapparat filtriert, mit wenig Wasser, dann mit Äther nachgewaschen, gaben 2,84 ccm n/2, 0,3388 g $PbSO_4$.

Ber. für $2C_8H_{10}O_7Pb + 3C_8H_{10}O_7(PbOH)_2$:		Gefunden:
Pb	58,16	58,06 %
Säurerest	38,27	38,83 „ .

Eine andere Kombination von neutralem und basischem Salz entsteht durch Fällung mit Bleinitrat. Auch hier löste sich der beim Eintropfen entstehende Niederschlag beim Umschwenken zunächst wieder auf, gleichgültig, ob das Natriummonoäthylcitrat zum Bleinitrat oder umgekehrt gegeben wurde. Das Bleisalz löste sich schwer in heißem Wasser, schied sich beim Abkühlen ölig bzw. käsig wieder ab; weder durch Eindunsten bei niedriger Temperatur, noch beim Abkühlen auf 0° ließen sich Krystalle erhalten; die schlechten Ausbeuten dürften vornehmlich auf Komplexsalzbildung zurückzuführen sein.

0,85 g Säure, 15 ccm Wasser, 15,35 ccm n/2-HNaO, 2,1 g Bleinitrat in 15 ccm Wasser: 0,495 g Bleisalz. 0,4790 g Bleisalz gaben Säure = 4,00 ccm n/2, 0,3735 g $PbSO_4$.

Ber. für $3C_8H_{10}O_7Pb + C_8H_{10}O_7(PbOH)_2$:		Gefunden:
Pb	53,33	53,27 %
Säurerest	44,92	45,51 „ .

0,55 g Säure, 3,5 ccm Wasser, 10,05 ccm n/2-HNaO, versetzt mit 0,9 g Bleinitrat in 8,5 ccm Wasser; 0,3836 g Bleisalz gaben 0,2963 g $PbSO_4$: 52,76% Pb. 1,53 g Bleinitrat in 16 ccm Wasser, versetzt mit der Lösung des Äthylcitrats aus 0,55 g Säure, 2,5 ccm Wasser 10 ccm n/2-HNaO; 0,2308 g Bleisalz gaben 0,1785 g $PbSO_4$: 52,81 % Pb.

Das Kupfersalz, aus der Säure und basischem Kupfercarbonat erhalten, wird mit Alkohol gefällt und durch Umfällen oder Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt: Grünblaue, zu Drusen vereinigte kleine Prismen. Das lufttrockene Salz verlor im Exsiccator erheblich an Gewicht im Gegensatz zum Salz der isomeren Säure.

0,8015 g gaben 0,0727 g Gewichtsverlust, Säure = 8,34 ccm n/2 und 0,2559 g CuO.

Berechnet für $(C_8H_{10}O_7CuOH)_2Cu + 5H_2O$:		Gefunden:
Cu	25,31	25,51 %
Säurerest	58,01	56,74 „
$4H_2O$	9,60	9,07 „ .

Krystallisierbares Strontium- und Calciumsalz ließen sich nicht erhalten.

Bezüglich der Einseitigkeit der Verseifung des Triäthylcitrats und der Darstellung der symmetrischen Citromonoäthylestersäure aus diesem seien einige Zahlen mitgeteilt: Abgesehen von den verschiedenen Verteilungskoeffizienten der Zwischenprodukte ist deren Isolierung ermöglicht durch die stark differenzierte Verseifungsgeschwindigkeit; diese beträgt bei 15° für Triäthylcitrat 63,7, für den asymmetrischen Diester 2,92, für den symmetrischen Monoester 0,0149 (a. a. O.). Nachfolgend die Versuchsdaten: Es gaben 12 g Triäthylcitrat, 26 ccm Wasser, 34,3 ccm 2,55 n-HNaO ($T = 15°$), die in mehreren Etappen und zeitweiligem Abgießen der wäßrigen Lösung vom nichtangegriffenen Öl zugesetzt wurde, bei der schon für die Veresterung geschilderten Verarbeitung 0,311 g = 2,58% Triäthylcitrat, 15,5% Diester, 7,65 g komplexes Zinksalz mit einem Gehalt von 5,924 g symmetrischem Monoester und 2,173 g basisches Zinksalz, entsprechend 1,508 g Monoester. Danach verbliebener Monoester = 3,00 ccm n gab 0,069 g rohes Calciumsalz in charakteristischer Krystallform, entsprechend 0,059 g asymmetrischem Monoester (nach Reinigung durch Umfällen enthaltend 15,69% Ca statt 15,50%). Nebst dem Rest symmetrischen Monoesters = 0,271 g waren von diesem entstanden 80,5% gegenüber 0,77% der asymmetrischen Verbindung und auch diese dürften nur einer sekundären Umlagerung des symmetrischen Monoesters in die begünstigte asymmetrische Verbindung ihr Auftreten verdanken, wozu durch das anhaltende Erhitzen der Lösungen gelegentlich der Extraktion reichlich Gelegenheit geboten ist; daß auf 2 Teile symmetrischen Monoesters etwa 7 Teile des asymmetrischen entstehen, haben die wiederholten Esterifizierungsversuche erwiesen. Man darf daher wohl behaupten, daß Triäthylcitrat in erster und zweiter Stufe einseitig verseift wird.

Vergleich der Citromonoäthylestersäuren mit den als solche früher beschriebenen Verbindungen.

Das von Petriew und Eghis beschriebene Öl scheidet als unreine Verbindung von vornherein aus. Auch Kreitmair

kann keine reine Citromonoäthylestersäure in Händen gehabt haben. Denn aus Citronensäure und Äthylacetat entstehen, wie wiederholte eigene Versuche gezeigt haben, beim Kochen sowohl wie beim Erhitzen unter Druck beide Monoester; die Umsetzung ist lediglich erschwert durch die schlechte Löslichkeit der Citronensäure in Essigester bzw. das Arbeiten im Einschmelzrohr und das Auftreten der Essigsäure. Die asymmetrische Säure entsteht natürlich auch hier in überwiegender Menge; diese ist aber, wie ein über ein halbes Jahr durchgeführter Versuch gelehrt hat, durchaus nicht zerfließlich; kaum von der symmetrischen läßt sich dies sagen; vielleicht enthielt Kreitmairs Säure gar eine geringe Beimengung des asymmetrischen Diesters. So bliebe nur die von Claus beschriebene Säure übrig. Da aber nur zwei Citromonoäthylestersäuren existenzfähig sind, diese von uns durch Darstellungsweise, Analyse und Spaltung als solche charakterisiert und voneinander durch chemische und physikalische Methoden und durch ihre Salze unterschieden sind, bleibt für die Säure von Claus, die mit keiner der beiden identisch ist, nur eine isomere Form übrig, vielleicht liegt Äthoxytricarballylsäure vor; Citromonoäthylestersäure war es sicher nicht.

Symmetrische Citrodiäthylestersäure.

Für die Darstellung der symmetrischen Citrodiäthylestersäure muß die Lösung von 171 g entwässerter Citronensäure in Alkohol zu $^1/_2$ Liter 30 Stunden lang gekocht werden; man kann auch von asymmetrischer Citromonoäthylestersäure ausgehen. Der Titer von 24,28 g dieser Säure in 46,15 g absolutem Alkohol ging in 30 stünd. Sieden für 2 ccm zurück von 5,74 ccm n auf 4,01 ccm n; es wurden erhalten 1,98 g = 6,5% Triäthylester, 10,70 g Calciumsalz, entsprechend 37,6% wiedergewonnener Säure und 4,68 g reines Natriumsalz der symmetrischen Citrodiäthylestersäure, feine Nadeln vom Schmp. 144—145°. Das Salz löst sich spielend in Wasser, sehr leicht auch in Alkohol, ziemlich leicht in heißem, mäßig in kaltem Aceton und Äthylmethylketon (techn.), nicht in Äther. Versuche, das Gemisch der Diäthylester durch Zink-, Kupfer-, Calcium- und Kaliumsalze zu trennen, waren erfolglos; die Lösung

des Kaliumsalzes in Äthylmethylketon erstarrte beim Erkalten gelatinös und klärte sich wieder bei gelindem Erwärmen.

0,1879 g gaben 0,0493 g Na_2SO_4.

1,1191 g gaben 25,0015 ccm Alkohol vom spez. Gew. 0,99682, entsprechend 0,425 g Alkohol; Verseifungsverbrauch 17,51 ccm n/2; 1,2402 g gaben 25,000 ccm Alkohol vom spez. Gew. 0,99678, entsprechend 0,4305 g Alkohol; Verseifungsverbrauch 18,21 ccm n/2.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_7Na$:		Gefunden:		
Na	8,52	8,46	—	%
Äthyl	21,48	22,49	21,88	„
Verseifungszahl	414,2	411,6	411,2	.

Die freie Säure wird aus dem Natriumsalz durch Extraktion der angesäuerten Lösung, Verjagen des Äthers zunächst in gelinder Wärme, der Rest im Vakuum, dargestellt; sie löst sich spielend in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol; aus den letzten beiden Solventien fällt sie mit Pentan in Nädelchen bzw. Prismen aus; Schmp. 58—59°. Bei längerem Aufbewahren im geschlossenen Gefäß verlor sie ihre trockene Beschaffenheit und backte ein wenig zusammen.

0,2286 g gaben 0,4079 g CO_2 und 0,1405 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_7$:		Gefunden:
C	48,39	48,67 %
H	6,45	6,88 „ .

Das Silbersalz wird aus der freien Säure und frisch dargestelltem Silbercarbonat zuletzt durch Digestion in der Wärme erhalten; aus Wasser, in dem es sich auch in der Kälte nicht sonderlich schwer löst, krystallisiert es in zu Büscheln vereinigten, lichtempfindlichen Nadeln.

0,4012 g gaben 0,1222 g Ag.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_7Ag$:		Gefunden:
Ag	30,40	30,46 %

Auch aus Alkohol-Äther läßt sich das Silbersalz gut krystallisieren, doch nur wenn von reiner Säure bzw. reinem Natriumsalz ausgegangen wurde. Die Löslichkeitsverhältnisse scheinen sich von denen des isomeren Salzes kaum zu unterscheiden; es dürften daher auch G. Schroeter und R. Schwamborn (a. a. O.) kaum das Silbersalz der reinen symmetrischen Citrodiäthylestersäure in Händen gehabt haben, da sich beide Diäthylester bei der Esterifizierung der Citronensäure bilden und es ihnen nicht gelang, andere krystallisierende Derivate zu

erhalten und die Silbersalze zur Trennung der Säuren sich nicht eignen. Das aus Bleicarbonat und freier Säure erhaltene Bleisalz bildet ein leicht lösliches Öl.

Das Brucinsalz wurde aus den Komponenten in Äthylmethylketon dargestellt und aus demselben Solvens, in dem es heiß leicht, in der Kälte mäßig löslich ist, umkrystallisiert.

0,6986 g, im Wasserbadtrockenschranke getrocknet, 2,22 ccm n/2 und 0,4259 g Brucin.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_7$, $C_{23}H_{26}N_2O_4$:		Gefunden:
Säure	38,63	39,39 %
Brucin	61,37	60,96 „ .

Verteilungskoeffizient und Extraktionsgeschwindigkeit der symmetrischen Citrodiäthylestersäure.

Der Verteilungskoeffizient der symmetrischen Citrodiäthylestersäure ist stark beeinflußt von ihrer Eigenschaft, in Äther Doppelmoleküle zu bilden. Um den für die undissozierten Einzelmoleküle geltenden — also wahren — Verteilungskoeffizienten und den Dissoziationskoeffizienten der Doppelmoleküle in Äther nach der Methode der kleinsten Quadrate[1]) berechnen zu können, muß man, wie es in Spalte 5 der folgenden Tabelle geschehen ist, den ionisierten Anteil in Abzug bringen. Als Ionisationskoeffizient ist der kolorimetrisch ermittelte Wert 0,00052 benutzt worden.

T	c_W	$c_Ä$	$c_W : c_Ä$	c_W korr.	c_W korr.: $c_Ä$	$c_Ä$ ber.
15,0	0,186	0,246	0,756	0,176	0,716	0,248
15,0	0,165	0,218	0,757	0,156	0,716	0,215
15,0	0,102	0,121	0,843	0,095	0,785	0,121
15,0	0,0462	0,0500	0,924	0,0415	0,839	0,0494
15,0	0,0262	0,0270	0,963	0,0228	0,844	0,0263
15,0	0,0113	0,0109	1,04	0,0091	0,836	0,0103
25,5	0,198	0,273	0,725	0,188	0,689	0,281
25,5	0,153	0,2105	0,725	0,144	0,684	0,207
25,5	0,141	0,182	0,775	0,133	0,732	0,189
25,5	0,0925	0,114	0,811	0,0858	0,753	0,117
25,5	0,0345	0,0378	0,913	0,0305	0,807	0,0393

[1]) F. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Physik, 11. Aufl. 1910, S. 10.

Der wahre Verteilungskoeffizient der Einzelmoleküle berechnet sich für 15° zu 1,12, der Dissoziationskoeffizient der Doppelmoleküle in Äther zu 1,514; für 25,5° lauten die Werte 1,25 bzw. 2,41. Ein Extraktionskoeffizient läßt sich aus derartig niedrigen Werten für den Verteilungskoeffizienten nicht abschätzen, weil die Verdrängung des mit Substanz beladenen Äthers durch nachströmenden Äther zu sehr ins Gewicht fällt, doch ist in 45 Minuten die Citrodiäthylestersäure aus 30 ccm (= 29,55 ccm n/2) extrahiert.

Minuten	15	15	15	Rest (titriert)
ccm n/2	27,63	1,30	0,24	0,10

Asymmetrische Citrodiäthylestersäure.

Die asymmetrische Citrodiäthylestersäure läßt sich frei von der symmetrischen nur durch fraktionierte Verseifung des Triäthylcitrats erhalten. Wegen der hohen Verseifungsgeschwindigkeit des Diäthylester wurde in größerer Verdünnung gearbeitet.

17 g Triäthylcitrat und 250 ccm Wasser mit 33,5 ccm 2,46 n-HNaO (T beider Lösungen 11°) 35 Sekunden (Stoppuhr) kräftig geschüttelt; Verseifung durch 15 ccm 2 n-H_2SO_4 unterbrochen. Zugeben von Lauge und Säure in je 7 Sekunden $T = 14°$; neutralisiert mit 5,3 ccm n-HNaO. Nach Zugabe von 30 g feingepulvertem Natriumsulfat Triäthylcitrat ausgeäthert: 3,22 g = 19%. Laugenverbrauch für den umgesetzten Ester 57,7 ccm n statt 49,9 ccm, demnach zu Diäthylester verseift 65,4%. Verseifungsflüssigkeit gegen Diphenylaminorangepapier schwach angesäuert — das Diphenylaminorangepapier hat sich zur Kennzeichnung, daß eine wasserlösliche Oxycarbonsäure völlig in Freiheit gesetzt ist, bewährt und dürfte dem Methylviolett vorzuziehen sein —, nach Zugabe von 40 g Sulfat zur Entfernung von Akonitsäurediäthylester mit 35, dann mit 10 ccm Äther ausgeschüttelt, dann achtmal mit je 30 ccm. 6 ccm der zehnten Ausschüttelung = 0,55 ccm n. Zur Entfernung von Monoäthylester wurden die vereinigten Ausschüttelungen 3—10 dreimal mit je 25 ccm Wasser gewaschen. Von der letzten Waschflüssigkeit brauchten 6 ccm 1,03 ccm n/2, während 6 ccm der ätherischen Lösung 0,94 ccm n/2 brauchten; $c_W = 0{,}086$, $c_Ä =$

0,078, $c_W : c_Ä = 1{,}1$. Dieser Verteilungskoeffizient wurde bei wiederholten Darstellungen der asymmetrischen Citrodiäthylestersäure gefunden; z. B. 10 ccm W. = 1,61, 10 ccm Ä. = 1,48 ccm n/2, $c_W : c_Ä = 1{,}09$; 20 ccm W. = 0,70 ccm n/2, 30 ccm Ä = 0,96 ccm n/2, $c_W : c_Ä = 1{,}09$; er wird von der Konzentration weniger beeinflußt als der der isomeren; er war das Kennzeichen für die Beseitigung des Monoesters.

Das Brucinsalz bildete einen unkrystallisierbaren, auch in Äthylmethylketon spielend löslichen Sirup. Durch Schütteln der ätherischen Lösung der Citrodiäthylestersäure mit aufgeschlämmtem, basischem Kupfercarbonat entsteht ein, auch in Äther eingehendes Kupfersalz; daneben tritt Verseifung zum Monoester ein und dessen Salz wird aus der alkoholischen Lösung zunächt durch Äther gefällt.

0,6129 g Salz gaben Säure = 6,20 ccm n/2; 0,9080 g Salz gaben 0,2810 g CuO. Gef. Säurerest 57,48; Cu 24,81 %

Die Darstellung des charakteristischen Kalksalzes aus der aus dem Kupfersalz abgeschiedenen Säure einerseits, die Verseifung des Diäthylesters zu dem durch charakteristische Zinksalze ausgezeichneten Monoester andererseits kennzeichnen diesen Diäthylester bereits als die asymmetrische Verbindung. Noch leichter als das Kupfersalz wird das Bleisalz, gleichfalls ein unkrystallisierbarer Sirup, der wäßrigen Lösung durch Äther entzogen. Natürlich bildet auch die Säure selbst einen Sirup. Beide Diäthylester schmecken kaum sauer, aber recht bitter; bitter schmecken auch die mit Alkali neutralisierten, eingeengten Lösungen der Monoester. Als einzige krystallisierbare Verbindung wurde aus der Säure und frisch dargestelltem, aufgeschlämmtem Silbercarbonat unter Erwärmen im Wasserbade (T nicht über 72°) das Silbersalz erhalten. Beim Einengen der wäßrigen Lösung schied sich auch dieses Salz zunächst als Öl ab, erstarrte krystallinisch, wurde mit Äther angerieben und gewaschen und durch Lösen in wenig Alkohol, der es, zumal in der Wärme, leicht aufnimmt, und Fällen mit dem 3—4 fachen Volumen Äther gereinigt; die neue Krystallisation — kleine zu Drusen vereinigte Nädelchen vom Schmp. 109,5—110,5° — erfolgt nur allmählich. Auch aus Wasser, in dem sich das Salz in der Hitze ziemlich leicht

löst, scheidet es sich zunächst als Öl ab, das später zu Nädelchen erstarrt. Auch dieses Silbersalz färbte sich hellbraun, als es an einem nach Norden gelegenen Fenster dem Tageslichte bei bedecktem Himmel am 21. Dezember ausgesetzt wurde.

0,2711 g gaben 0,3361 g CO_2 und 0,1054 g H_2O.
0,2901 g gaben 0,0880 g Ag.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_7Ag$:		Gefunden:
C	33,80	33,81 %
H	4,23	4,32 „
Ag	30,14	30,33 „

Ionisationskoeffizienten und Konstitution der Citroäthylestersäuren.

Nach M. H. Palomaa (a. a. O.) nehmen mit wachsender Entfernung des Äthersauerstoffatoms von der Carboxylgruppe die Ionisationskoeffizienten rasch ab und es zeigt sich das gleiche Verhalten beim Übergang von der α- zur β-Oxypropionsäure ($K = 0{,}0138$ bzw. 0,00311). Die symmetrische Citrodiäthylestersäure und ihr einziges mögliches, erststufiges Verseifungsprodukt, die asymmetrische Citromonoäthylestersäure, mußten als α-Oxysäuren wesentlich höhere Ionisationskoeffizienten als ihre Isomeren besitzen. Das von H. Friedenthal vorgeschlagene, von W. Salesski und E. Salm bearbeitete, kolorimetrische Verfahren konnte hier genügen; schlug doch bei [Säure] = 0,203 mit dem nur durch Verestern der Citronensäure erhältlichen Monoester die Farbe der mit Diphenylaminorange versetzten Lösung in Orangerot um, während das zweistufige Verseifungsprodukt des Triäthylcitrats der Lösung nur eine schwach rotbraune Nuance verlieh. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Prof. R. Wegscheider stimmen die gefundenen Koeffizienten (a. a. O.) ganz gut mit denen überein, die Prof. Wegscheider nach den von ihm gegebenen Regeln[1]) berechnet hat; die berechneten Werte sind in Klammern beigefügt.

Nur durch Verestern erhältliche Citrodiäthylestersäure (symmetrische) 0,00052 (0,00061); erststufiges Verseifungsprodukt

[1]) Mon. 23, 298, 303 (1902).

des Triäthylcitrats (asymmetrisch) 0,00016 (0,00014), nur durch Verestern erhältliche Citromonoäthylestersäure (asymm.) 0,00076 (0,00081), zweitstufiges Verseifungsprodukt, symmetrischer Monoester 0,00023 (0,00026).

Die nur durch Verestern der Citronensäure erhältlichen Verbindungen sind durch ihre wesentlich höheren Ionisationskonstanten als α-Oxysäuren, die Verseifungsprodukte als β-Oxysäuren charakterisiert.

Verunreinigung des Triäthylcitrats durch Aconitsäuretriäthylester.

Wurden bei der vorstehend beschriebenen Darstellung der asymmetrischen Citrodiäthylestersäure die ersten beiden Ausschüttelungen eventuell nach vorheriger Behandlung mit Kupfercarbonat mit Wasser gewaschen, so blieb ein saures Öl im Äther mit dem Verteilungskoeffizienten 0,61 bzw. 0,59 (6 ccm W. = 1,76 ccm n/2, 5 ccm Ä. = 2,39 n/2 bzw. 10 ccm W. = 0,62 cc n/2, 10 ccm Ä. = 1,05 n/2). Ein Umesterungsprodukt, in dem Citronensäure die Stelle des Alkohols vertreten hätte, lag nicht vor: 1,6319 g des (noch wasserhalten) Sirups sättigten 10,96 ccm n/2 ab, verbrauchten 21,94 ccm n/2 zur Verseifung und gaben 25,000 ccm Alkohol vom spez. Gew. 0,99626, entsprechend 0,5025 g Alkohol. Säuregrad, Verseifungsverbrauch und entstandene Mol. Alkohol stehen im Verhältnis 1 : 2 : 1,99. Da auch ein durch Esterifizierung des alkoholischen Hydroxyls entstandener Ester der Äthoxytricarballylsäure vorliegen konnte, der nach Conens Versuchen mit deren Triäthylester (a. a. O.) zur Citronensäuren in der Hitze hätte verseift werden müssen, war hier wie bei dem folgenden Versuche in der Kälte verseift worden.

22 g Triäthylcitrat wurden mit 100 ccm Wasser und mit schrittweise zugesetzter 10 prozent. HNaO (im Ganzen 104 ccm) innerhalb mehrerer Tage verseift, die neutralisierte Lösung eingeengt, stark angesäuert, extrahiert und die vereinigten Extrakte dreimal aus je 20 ccm Wasser extrahiert (80 bzw. 75 bzw. 70 Minuten). Der letzte Extraktrest = 2,92 ccm n/2 zeigte an, daß nur noch sehr wenig Citronensäure beigemengt sein konnte. Das Rohprodukt (1,590 g) wurde aus Eisessig umkrystallisiert:

Längliche, schräg abgeschnittene Plättchen vom Schmp. 191 bis 192° unter Aufschäumen.

0,2233 g gaben 0,3420 g CO_2 und 0,0749 g H_2O.
0,2196 g verbrauchten 7,50 ccm n/2.

Berechnet für $C_6H_8O_6$:		Gefunden:
C	41,38	41,77 %
H	3,45	3,73 „
Mol.-Gew.	174	175,7 .

Es lag Aconitsäure vor und zwar betrug, wenn die gesamten 1,590 g Extrakt als solche in Ansatz gebracht werden, der Gehalt des Triäthylcitrats an Aconitsäureester 10,7%. Nach Claisen schmilzt Aconitsäure bei 191° unter Zerfall in CO_2 und Itakonsäure. Das Auftreten des Aconitsäureesters ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß eine Darstellungsweise der Aconitsäure, längeres Kochen der Citronensäure mit Salzsäure nach Dessaignes[1]), den Darstellungsbedingungen des Triäthylcitrats entspricht und der Siedepunkt des letzteren von dem des Aconitsäureesters (275° nach Mercadante[2]) wenig abweicht. Die Verunreinigung mit Aconitsäureester ist also zwangsläufig. Auf den Einfluß, den die Bildung von Aconitsäurederivaten auf das Esterifizierungsergebnis ausübt, ist schon bei dessen Besprechung verwiesen.

Zusammenfassung.

1. Citronensäure gibt bei der Veresterung mit Äthylalkohol symmetrische und asymmetrische Citromono- und -diäthylestersäure, deren Konstitution sich aus dem Vergleich ihrer kolorimetrisch ermittelten Ionisationskonstanten ergibt; die α-Oxysäuren überwiegen weitaus. Daneben entstehen Derivate der Aconitsäure. Die günstigsten Esterifizierungsbedingungen werden ermittelt; es empfiehlt sich möglichster Ausschluß von Wasser.

2. Am Beispiel des Esterifizierungsgemisches wird die Trennung durch fraktionierte Extraktion im Partheil-Roseschen Apparat geschildert; die entgültige Reinigung wird durch

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1856, S. 463.
[2]) Gazz. chim. 1, 248.

Salze bewirkt: Calciumsalz des asymmetrischen Monoesters, Zinksalze des symmetrischen Monoesters, Natriumsalz des symmetrischen Diesters.

3. Durch die Einseitigkeit der alkalischen Verseifung des Triäthylcitrats wird die Darstellung reiner asymmetrischer Citrodiäthylestersäure — einzige krystallisierbare Verbindung das Silbersalz — mittels fraktionierter Verseifung ermöglicht und durch deren einseitige Verseifung der symmetrische Monoester leicht zugänglich gemacht.

4. Symmetrische Citrodiäthylestersäure bildet in Äther Doppelmoleküle; deren Dissoziationskoeffizient beträgt bei 15° 1,514, bei 25,5° 2,41.

5. Triäthylcitrat pflegt mit Akonitsäuretriäthylester verunreinigt zu sein.

Über einige Metallsalze und komplexe Metallderivate der Cyancarbonsäuren und deren Ester;

von

Lizzie Petterson-Björck.

(Zweite Mitteilung.)

(Eingegangen am 23. Februar 1918.)

Schon vor mehreren Jahren habe ich eine kurze Mitteilung über einige Cupro-, Ferri- und Mercuriderivate von Cyancarbonsäuren und deren Ester[1]) veröffentlicht. In den folgenden Zeilen werden die dort bereits beiläufig erwähnten Cobalto- und Silbersalze der Cyanessigsäure sowie die Platinderivate des Cyanessigsäuremethyl- und -äthylesters näher beschrieben.

I. Cobalto- und Silbersalze der Cyanessigsäure.

1. Cyanessigsaures Cobalt, $Co(OCOCH_2CN)_2, H_2O$.

Das aus 4,76 g krystallisiertem Cobaltchlorür (0,02 Mol.) frisch gefällte und gut gewaschene Cobaltohydroxyd wurde in 25 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 3,4 g Cyanessigsäure (0,04 Mol.) versetzt, wobei es sich völlig auflöste. Beim Verdunsten an der Luft nahm die rötliche Lösung schließlich Sirupkonsistenz an, ohne irgend Krystalle abzuscheiden. Ein schwaches Umrühren mit einem Glasstabe brachte aber sofort Krystallisation hervor, und in einigen Minuten war die ganze Flüssigkeit zu einer lachsroten, undurchsichtigen Krystallmasse erstarrt, die abgesaugt und schnell mit wenig Wasser gewaschen wurde. Nach dreimaligem starkem Pressen zwischen Filtrierpapier wurde das Salz zuerst an freier Luft und schließlich im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

[1]) Dies. Journ. [2] 86, 458 (1912).

Analyse der vakuumtrockenen Substanz:

0,4022 g gaben 0,0966 g Co.
0,2725 g verbrauchten 15,56 ccm 0,1423-n-HCl.

Ber. für $Co(OCOCH_2CN)_2, H_2O$ (245,0):		Gefunden:
Co	24,07	24,02 %
N	11,44	11,38 „ .

Beim Erwärmen trat von neuem Gewichtsverminderung der Substanz im Vakuum ein, und zwar bis zu 6,4%. Das letzte Wasser entspricht 7,35%.

Das Filtrat gab nach starkem Einengen freiwillig kleine wohl ausgebildete, rote, durchsichtige, nadelförmige, in sternförmigen Hügeln angeordnete Krystalle.

Die wäßrige Lösung des Salzes wurde beim Erwärmen blaurot und zeigte die gewöhnlichen Cobaltreaktionen. Beim Erhitzen wurde die Substanz ohne zu schmelzen allmählich zersetzt.

2. Cyanessigsaures Silber, $AgOCOCH_2CN$.

Nach Meves[1]) wurde cyanessigsaures Silber „durch Fällen einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer durch Ammoniak neutralisierten Lösung von Cyanessigsäure als ein schwefelgelber Niederschlag erhalten; schon beim geringsten Erwärmen zersetzt es sich.“ Ich dagegen erhielt in gleicher Weise eine rein weiße und haltbare Verbindung der obenstehenden Formel.

1,7 g Cyanessigsäure (0,02 Mol.), in 10 ccm Wasser gelöst, wurden mit der äquivalenten Menge frisch geglühter Pottasche neutralisiert und diese Lösung sodann in eine solche von 3,4 g Silbernitrat (0,02 Mol.) in 10 ccm Wasser eintropfen gelassen. Dabei entstand ein schwer löslicher Niederschlag von weißen, kleinen Nadeln, die nach einigen Stunden abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 3,20 g.

---

[1]) Ann. Chem. 143, 304 (1867). G. Bruni und G. Levi (Gazz. chim. 46, II, 17—41) haben unter anderen Ammoniakaten von Silbersalzen auch ein Derivat $AgOCOCH_2CN, 2NH_3$ hergestellt. Des Krieges wegen haben wir die Gazz. chim. leider nicht erhalten können, weshalb ich nur ein kurzes Referat im Chem. Centr. 1916, II, S. 639 gesehen habe, woraus nichts näheres über die Zwischenstufe $AgOCOCH_2CN$ zu erfahren war.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

0,2141 g gaben 0,1198 g Ag.
0,2979 g gaben 18,4 ccm N bei 20° und 765 mm.

Berechnet für $AgOCOCH_2CN$ (191,9):		Gefunden:
Ag	56,22	55,96 %
N	7,30	7,24 „ .

Die Verbindung kann im Gegensatz zu den Angaben von Meves aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden, wenn man die Substanz vorsichtig in Wasser einträgt, das vorher zum Sieden erhitzt wurde. Beim Erkalten fallen dann wohl ausgebildete, beinahe farblose, lange Nadeln aus. Das Salz zeigt in wäßriger Lösung die gewöhnlichen Silberreaktionen.

Analog der früher beschriebenen Ferriverbindung,

$$Fe_3(OCOCH_2CN)_7(OH)_2, 6H_2O\ ^1),$$

wurde durch Vermischen ziemlich konzentrierter Lösungen von mit Bariumcarbonat neutralisierter Cyanessigsäure und von Chromalaun in äquivalenten Mengen und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bariumsulfats eine Chromverbindung erhalten, die, aus Wasser umkrystallisiert, ähnliches Aussehen und nach allem auch analoge Zusammensetzung besitzt. Scharf begrenzte, kleine, grünschwarz glänzende Würfel oder Prismen. In Wasser leicht, in Alkohol und Äther unlöslich.

In der ersten Mitteilung habe ich die Oxyquecksilbercyanessigsäure,

$$\begin{array}{l} HOCOCHCN\ ^2) \\ \quad\quad | \\ \quad HgOH \end{array},$$

und einige Salze derselben, nämlich das Natrium-, Kalium- und Bariumsalz, näher beschrieben. Es scheint indessen, als ob die Reihe dieser eigentümlichen Verbindungen durch entsprechende Salze der Schwermetalle erweitert werden könne. Denn ganz analog der Herstellung der genannten Verbindungen trat beim Schütteln der wäßrigen Lösung von Cobalto- bzw. Cupricyanacetat und den berechneten Mengen fein zerriebenen Quecksilberoxyds Reaktion ein. Schon am ersten Tage fielen Spuren eines schwach roten bzw. grünen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 86, 460 (1912).
[2]) Ebenda S. 464.

Niederschlags aus. Die vollständige Umsetzung aber bedarf ziemlich langer Zeit.

Früher ist gezeigt worden, daß es in wäßriger Lösung nicht gelang, das Hydroxyl der Oxyquecksilbercyanessigsäure durch irgend ein anderes Anion zu ersetzen. Dabei wurde versucht, das Anion $OCOCH_3$ in essigsaurer Lösung einzuführen. Etwa 2 g Oxyquecksilbercyanessigsäuremethylester,

$$\begin{matrix} CH_3OCOCHCN \\ | \\ HgOH \end{matrix},$$

wurden mit 100 ccm Eisessig gekocht und die Lösung von noch ungelöster Substanz abfiltriert. Das Filtrat wurde im Exsiccator über Kali eingeengt und der so erhaltene weiße, flockige Niederschlag zum Trocknen auf porösen Ton gestrichen.

Analyse der exsiccatortrockenen Substanz:

0,1820 g gaben 0,1357 g HgS oder 64,25 % Hg.

Berechnet für $\begin{matrix} CH_3OCOCHCN \\ | \\ HgOH \end{matrix}$: 63,47 % Hg.

Berechnet für $\begin{matrix} CH_3OCOCHCN \\ | \\ HgOCOCH_3 \end{matrix}$: 56,01 % Hg.

Es wurde also nicht einmal bei dieser Behandlung Essigsäure in das Molekül eingeführt.

Eine analog angestellte Probe mit der Oxyquecksilbercyanessigsäure selbst gab noch höhere Quecksilberwerte als das Ausgangsmaterial, weil wahrscheinlich eine gewisse Menge der nächst höheren Quecksilberverbindung, in welcher auch der Carboxylwasserstoff durch Quecksilber ersetzt ist[1]), gebildet wurde.

II. Verbindungen des Typus $Pt(C_nH_{2n+1}OCOCH_2CN)_2Cl_2$.

1. Dichlor-bis-äthylcyanacetatoplatin, $Pt(C_2H_5OCOCH_2CN)_2Cl_2$.

4,15 g Kaliumplatinchlorür (0,01 Mol.) wurden in 30 ccm Wasser gelöst, mit 2,60 g Cyanessigsäureäthylester (0,02 Mol.

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 86, 465 und 468 (1912).

= 2,36 g) versetzt und zur Beschleunigung der Reaktion, da der Ester unlöslich ist, auf der Maschine geschüttelt. Um das Reaktionsgemisch vor der Einwirkung des Lichtes zu schützen, wurde das Gefäß mit schwarzem Glanzpapier umwickelt. Schon in der ersten Stunde trat Reaktion ein, denn der Ester nahm einen schwach rötlichgelben Ton an. In 24 Stunden erschienen Spuren einer gelb gefärbten, undurchsichtigen Substanz. Nach einigen Tagen wurden noch 2,60 g Ester zugefügt. Nach acht Tagen wurde, als die Reaktion nicht weiter fortzuschreiten schien, das Schütteln unterbrochen.

Die orange-, im durchscheinenden Lichte fast gelbgefärbte Lösung wurde von dem fest-flüssigen Reaktionsprodukt, einer Mischung der Platinverbindung mit überschüssigem Ester, dekantiert. Nach mehrmaliger Behandlung des Produktes mit Äther wurden leichte, hellgelbe Krystallflocken erhalten, die abgesaugt und mit Wasser und Äther gewaschen wurden. Ausbeute etwa 2,5 g. Dann wurde aus kochendem Eisessig umkrystallisiert, in welchem sich die Verbindung leicht und vollständig löst. Hierbei ist zu bemerken, daß der Eisessig erst zum Kochen gebracht werden, dann die gepulverte Verbindung auf einmal hineingeschüttet, die Flüssigkeit schnell umgerührt und unmittelbar filtriert werden muß, wobei eine dunkelgelbe, klare und haltbare Lösung erhalten wird; diese wird in einen mit Kali beschickten Vakuumexsiccator gestellt, der sodann wenig evakuiert wird. Erwärmt man dagegen die Verbindung mit dem Lösungsmittel zum Kochen, so tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein. Dasselbe ist auch der Fall beim Auskrystallisieren an freier Luft, wie auch bei langsamer Krystallisation im Exsiccator. Aus Eisessig wurden gut ausgebildete, kleine, gelbe Nadeln erhalten, die schnell abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen wurden. Im Exsiccator über Kali getrocknet. Pulverförmig, fahl, sandfarbig.

I. 0,2107 g gaben 0,0836 g Pt und 0,1212 g AgCl (nach Klason).
II. 0,2791 g gaben 13,75 ccm N bei 18° und 759 mm.

Berechnet für $Pt(C_2H_5OCOCH_2CN)_2Cl_2$ (492,1):		Gefunden: I.	II.
Pt	39,63	39,68	— %
Cl	14,41	14,23	— „
N	5,69	—	5,77 „

Außer den oben beschriebenen nadelförmigen Krystallen habe ich auch ein paarmal wohl ausgebildete kleine, platte, quadratische oder rhombische, gelbe Tafeln bekommen, die mit einem deutlichen Kreuz aus zwei Diagonalen versehen waren, jedoch nicht in zur Analyse genügender Menge.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in siedendem Eisessig, bedeutend weniger in kaltem. Sie ist ferner leicht löslich in Aceton, ein wenig auch in Benzol, Chloroform und Alkohol, in Äther dagegen unlöslich. Bei langsamem Erhitzen blieb die sandfarbige Substanz unverändert bis 75°. Bei etwa 80° begann Sinterung, und bei 81° wurde sie scharf gelb, aber kaum durchsichtig. Oberhalb 130° allmähliche Zersetzung unter Grün–Schwarzfärbung, schließlich Erfüllen des ganzen Rohres bei 164—165° (unkorr.). Den Übergang von fahler zu scharfgelber Farbe bei 81° habe ich jedoch nur bei verschiedenen Proben einer und derselben Fraktion wahrnehmen können, das Erfüllen des Rohres bei 164—165° trat dagegen bei allen untersuchten Fraktionen ein. Es ist möglich, daß die Substanz bei 81° einen Umwandlungspunkt besitzt, und daß in den letzten Fällen schon von Beginn an die zweite Modifikation vorhanden war.

Aus der gelben Acetonlösung der Verbindung fällt Silbernitrat Chlorsilber aus.

2. Dichlor-bis-methylcyanacetatoplatin, $Pt(CH_3OCOCH_2CN)_2Cl_2$.

4,15 g Kaliumplatinchlorür wurden in 30 ccm Wasser in einem kleinen Kölbchen gelöst, mit 2,5 g Cyanessigsäuremethylester (berechnet 1,98 g) versetzt und an einem gegen die Einwirkung des Tageslichtes geschützten Platz geschüttelt. Am zweiten Tage erschienen am Boden des Kolbens einige braune, klebrige Körner und Ballen, und nach einigen Stunden begann das Auskrystallisieren einer leichten, blaßgelben Substanz, deren Menge sich langsam vermehrte. Nach einer Woche wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen, dann an freier Luft getrocknet und die klebrige Verunreinigung mechanisch entfernt. Das Filtrat wurde noch zweimal der gleichen Behandlung unterworfen und jedesmal mit 2,4 g Methylester

versetzt. Da Impfkrystalle nun vorhanden waren, begann die Krystallisation schon in der ersten Stunde, und die oben erwähnte Verunreinigung wurde ganz vermieden. Die dritte Krystallisation, die ausschließlich aus blaßcitronengelben Krystallblättern bestand, gab schon unmittelbar bei der Analyse annehmbare Werte (I). Gesamtausbeute 3,1 g. Die beiden ersten Fraktionen mußten dagegen aus kochendem Eisessig umkrystallisiert und die Verdunstung des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator mit Kali vorgenommen werden unter denselben Vorsichtsmaßregeln, wie bei der homologen Platinverbindung. Man erhielt so überwiegend kleine, runde Krystallaggregate oder aber wenig deutliche, citronengelbe, glänzende Nadeln von 1—2 mm Länge (Analyse II).

I. 0,1759 g gaben 0,0734 g Pt und 0,1070 g AgCl.
0,2645 g gaben 13,6 ccm N bei 18° und 762 mm.
II. 0,1679 g gaben 0,0704 g Pt und 0,1026 g AgCl.

	Berechnet für $Pt(CH_2OCOCH_2CN)_2Cl_2$ (464,0):	Gefunden: I.	II.
Pt	42,03	41,73	41,93 %
Cl	15,28	15,05	15,12 „
N	6,04	6,05	— „

Außer in Eisessig ist die Verbindung auch in Aceton leicht, in Alkohol wenig löslich, in Äther, Benzol und Chloroform unlöslich. Bei der Schmelzpunktsbestimmung, die analog der der Äthylverbindung ausgeführt ward, blieb die Substanz unverändert bis etwa 130°, wonach sie sich allmählich zersetzte. Bei ca. 184° wurde sie teerig und erfüllte das Rohr bei 187—188°. Ein Punkt, wo die Probe von Fahl in Scharf überging, konnte bei keiner Probe beobachtet werden.

Auch aus der Acetonlösung dieser Verbindung wird mit Silbernitrat Chlorsilber ausgefällt.

Versuche, Platinderivate der Cyanessigsäure selbst zu erhalten — was gewisse Schwierigkeiten zu machen scheint — sind in zwei Richtungen begonnen, sie müssen aber aus äußeren Gründen leider für einige Zeit unterbrochen werden.

Einerseits wurden Kaliumplatinchlorür und Cyanessigsäure im Verhältnis 1 : 2 in konzentrierter wäßriger Lösung zusammengebracht, wobei nach Verdunsten des Lösungsmittels bei Behandlung des festen Reaktionsproduktes mit absolutem

Alkohol eine gelbe Lösung erhalten wurde (nebst Chlorkalium und unverändertem Kaliumplatinchlorür). Aus dieser Lösung entstanden mit Äther gelbe, leichte Niederschläge, die jedoch an der Luft bald klebrig und unansehnlich wurden. Nur einmal wurde aus einer Lösung, die außer Alkohol und Äther noch Aceton und Wasser enthielt, eine gelbe, an der Luft halt- und filtrierbare Probe abgeschieden, die Platin und Chlor enthielt, aber leider zu einer vollständigen Analyse nicht ausreichte.

Andererseits wurde Platinammoniaksulfat, $Pt(H_3N)_2SO_4$, dargestellt und mit der äquivalenten Menge Cyanessigsäure in verdünnter wäßriger Lösung versetzt. Innerhalb von 8 Tagen ging die Farbe von Weiß über Rotbraun und Braun in Violett über. Aus der sehr dunklen, beinahe undurchsichtigen Lösung setzte sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Er wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Krystallinisch, schwarzviolett; pulverisiert dunkelbraun, samtartig (49,35 % Pt). Mit Eisessig gekocht, rein schwarz (48,26 % Pt). Berechnet für $Pt(OCOCH_2CONH_2)_2$ 48,89 % Pt.

Eine Probe aus einem anderen Reaktionsgemisch, mit Alkohol gefällt, war krystallinisch schwarzviolett, pulverisiert lila. Beim Erwärmen mit Alkali wurde unter Entwicklung von Ammoniak eine gelbe Lösung erhalten.

Jönköping, Dezember 1917.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

149. Bestimmung von Stickstoff in stickstoffarmen Flüssigkeiten nach Mikro-Dumas;

von

Georg Kraemer.

(Eingegangen am 22. März 1918.)

Für die Bestimmung von Stickstoff in Flüssigkeiten, die nur in geringen Mengen vorliegen, ist von Pregl die Mikro-Kjeldahl-Methode ausgearbeitet worden. Die zur Bestimmung nötigen Apparate sind aus Wien zu beziehen[1]) und so bei den heutigen Verhältnissen schwer zu erlangen. Da bei einer Untersuchungsreihe an Frauenmilch der Gesamtstickstoff bestimmt werden mußte, und da von diesem Material nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen, so daß also der Stickstoff nur auf mikroanalytischem Wege bestimmt werden konnte, wurde versucht, ob die Stickstoffbestimmung nicht nach der Mikro-Dumas-Methode durchführbar war. Wie die Analysenzahlen der nachstehenden Tabelle zeigen, erwies sich dieser Weg als gangbar. Die Resultate, die auf diesem Wege erhalten werden, stimmen sehr gut mit den Werten überein, die die gewöhnliche Kjeldahl-Methode lieferte. Die Ausführung der Bestimmung wurde in folgender Weise durchgeführt.

In ein kleines, sehr dünnwandiges Krystallisierschälchen, das oben abgeschliffen war und mit einem dünnen geschliffenen Glasplättchen zugedeckt werden konnte, wurde ein Kupferschiffchen, das etwa 0,25 ccm fassen konnte, gestellt. Bei dem ersten Versuch war dieses mit Methylalkohol reduziert worden, bei den späteren Versuchen war das Schiffchen schon im Rohr durch den entstandenen Wasserstoff reduziert worden, so daß diese Manipulation wegfallen konnte. Das reduzierte Schiffchen wird auf der Mikrowage bis auf die 5. Dezimalstelle genau

[1]) Pregl, Die quant. org. Mikroanalyse. Verl. v. J. Springer, Berlin.

gewogen und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und wieder genau gewogen. Hat man die zu untersuchende Flüssigkeit vorher einige Zeit im Wägezimmer stehen gelassen, so ist Gewichtskonstanz sehr rasch erreicht. Das Schiffchen mit Inhalt wird nun in einen Mikroexsiccator gestellt und bei 30—35° im Vakuum getrocknet. Überraschend schnell ist das Wasser verdampft. Bei der für den kleinen Exsiccator sehr beträchtlichen Menge Flüssigkeit erwies es sich von Vorteil, das Chlorcalcium nicht eingeschmolzen zu verwenden, sondern den Exsiccator auseinandernehmbar zu machen, da sich das Chlorcalcium sehr rasch verflüssigte, und beim Trocknen im Kupferblock nach Angabe von Pregl sich nicht mehr in den porösen, schaumigen Zustand überführen ließ. Die so eingetrocknete Flüssigkeit wird in das Verbrennungsrohr gebracht, mit feinem Kupferoxyd überschichtet und recht langsam verbrannt. Das Wägen, Trocknen und Verbrennen dauert knapp eine Stunde. Die Resultate stimmen gut überein, und man ist völlig unabhängig vom Indikatorumschlag.

Kuhmilch.

1. 0,22453 g gaben 0,911 ccm N bei 18° u. 753 mm M. = 0,473%	0,15796 g gaben 0,700 ccm N bei 19° u. 752 mm M. = 0,513%	10 g Milch brauchten 7 ccm n/2-H_2SO_4 M. = 0,49%
2. 0,18084 g gaben 0,766 ccm N bei 17° u. 752 mm M. = 0,493%	0,18482 g gaben 0,696 ccm N bei 15° u. 753 mm M. = 0,442%	10 g Milch brauchten 6,5 ccm n/2-H_2SO_4 M. = 0,455%
3. 0,22014 g gaben 0,893 ccm N bei 16° u. 753 mm M. = 0,473%	0,19111 g gaben 0,764 ccm N bei 18° u. 753 mm M. = 0,464%	10 g Milch brauchten 6,4 ccm n/2-H_2SO_4 M. = 0,448%
4. 0,17609 g gaben 0,598 ccm N bei 17° u. 753 mm M. = 0,396%	0,16271 g gaben 0,588 ccm N bei 17° u. 753 mm M. = 0,421%	10 g Milch brauchten 6,3 ccm n/2-H_2SO_4 M. = 0,441%
5. 0,23654 g gaben 1,005 ccm N bei 17° u. 753 mm M. = 0,491%	0,18024 g gaben 0,720 ccm N bei 15° u. 753 mm M. = 0,469%	10 g Milch brauchten 6,6 ccm n/2-H_2SO_4 M. = 0,462%
6. 0,19517 g gaben 0,715 ccm N bei 15° u. 756 mm M. = 0,432%	0,1848 g gaben 0,657 ccm N bei 20° u. 756 mm M. = 0,412%	10 g Milch brauchten 5,9 ccm n/2-H_2SO_4 M. = 0,413%